ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:
CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



177. BAND HEFT 4 SEPTEMBER 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

W. Brenschede und *H.-J. Schumacher*, Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Methan, Methylchlorid und Methylenchlorid. (Eingegangen am 23. 7. 36) 245

E. Angelescu und *C. Eustatiu*, Beitrag zum Studium einiger flüssiger binärer Systeme, in denen sich Verbindungen bilden. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 7. 36) 263

T. Erdey-Grúz und *P. Szarvas*, Über die Potentiale von Quecksilberelektroden in fremdionigen Lösungen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 7. 36) 277

T. Erdey-Grúz und *A. Vázsonyi-Zilahy*, Über die Elektrodenpotentiale verdünnter Amalgame. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 7. 36) 292

Konstanty Hrynakowski und *Marja Szmyt*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen organischer Komponenten. V. Mitteilung. Die Systeme der drei Stellungsisomeren ortho-, meta- und para-Aminophenol. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 7. 36) 306

Bücherschau.

BERL, E., Chemische Ingenieurtechnik. Bd. 2 317

ULMANN, M., Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. Bd. 39 319

Fehlerberichtigung 320

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf **einseitig** beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf **besonderen Blättern**. **Sämtliche** Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. **Tafeln** auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. **Bodenstein**, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. **Bonhoeffer**, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. **Joos**, Göttingen, Lotzestraße 8, bzw.
Herrn Prof. Dr. **K. L. Wolf**, Würzburg, Keesburgstraße 28.

Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Methan, Methylchlorid und Methylenchlorid.

Von

W. Brenschede und **H.-J. Schumacher.**

(Eingegangen am 23. 7. 36.)

Gemische von Chlor und Sauerstoff mit Methan, Methylchlorid und Methylenchlorid wurden mit Licht der Wellenlänge 436 mμ bestrahlt. In allen drei Fällen entstehen in der Hauptsache HCl und CO neben geringen Mengen $COCl_2$, H_2O und einigen schwerer flüchtigen organischen Verbindungen. Die Quantenausbeute nimmt in der Reihenfolge: Methan—Methylchlorid—Methylenchlorid von etwa 80 bis 800 zu. Es konnte gezeigt werden, daß vom Methan bzw. Methylchlorid ausgehend zwar auch Reaktionen der intermediär gebildeten Radikale mit Sauerstoff auftreten, aber im wesentlichen jedoch zunächst eine Chlorierung bis zum Methylenchlorid stattfindet (in bekannter Weise über Radikale). Das Methylenchlorid bildet durch Stoß mit einem Cl-Atom das $CHCl_2$-Radikal, welches, mit O_2 reagierend über irgendein peroxydisches Zwischenprodukt CO und HCl liefert. Die chlorsensibilisierte photochemische Oxydation des Methylenchlorids wurde eingehender untersucht, jedoch führte ihr Geschwindigkeitsgesetz zu keiner genaueren Klärung des Mechanismus.

Über photochemische Chlorierungen einfacher Kohlenstoffverbindungen in der Gasphase liegen eine Anzahl, zum Teil recht eingehender Untersuchungen[1]) vor. Einige von ihnen konnten in ihrem Reaktionsverlauf völlig geklärt werden. Diese Chlorierungen sind zumeist Kettenreaktionen mit mehreren 100 Gliedern. Als Primärvorgang haben wir die Zerlegung des Chlormoleküls durch Licht in zwei Chloratome. Diese reagieren dann mit der betreffenden Kohlenstoffverbindung weiter, wobei ein Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff entsteht. Letzteres bildet durch Stoß mit einer Chlormolekel die chlorierte Verbindung unter Regenerierung eines Kettenträgers, des Cl-Atoms. Der kettenabbrechende Vorgang besteht in einer Vernichtung der Kettenträger, die auf eine jeweils bestimmte Art vonstatten geht.

Als Beispiel solcher Chlorierungen mögen drei der best untersuchten erwähnt werden: Die Chlorierung von CO zu $COCl_2$[2]) über

[1]) Schumacher, H.-J., Z. angew. Ch. **49** (1936) 613. [2]) Bodenstein, M., Lenher, S. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 459. Bodenstein, M., Brenschede, W. und Schumacher, H.-J., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 81.

das Radikal *COCl*, die von $CHCl_3$ zu CCl_4 über das Radikal CCl_3[1]) und die von C_2Cl_4 zu C_2Cl_6 über C_2Cl_5[2]). Ein gemeinsames Merkmal dieser photochemischen Chlorierungen ist ihre Empfindlichkeit gegen Sauerstoff. Bereits Bruchteile eines Millimeters hiervon genügen, um die Reaktion beträchtlich zu hemmen. Dabei wird der Sauerstoff langsam verbraucht. Bei der photochemischen Phosgenbildung konnte nach einer besonderen Methode gezeigt werden, daß das Abklingen der Kettenreaktion nach Aufhören der Belichtung viel langsamer (etwa fünfmal) erfolgt, wenn Spuren von Sauerstoff zugegen sind[3]). Zweifellos wird man ähnliche Vorgänge bei den übrigen Chlorierungsreaktionen vorfinden.

Die eben besprochenen Erscheinungen deuten darauf hin, daß der Sauerstoff mit dem bei der Reaktion auftretenden Radikal reagiert und unmittelbar oder im Anschluß daran ein aktives Zwischenprodukt bildet, das über das Ende der Belichtung hinaus, bis etwa 1 Minute lang im Falle des Phosgens, die Reaktion mit sehr geringer Geschwindigkeit fortzuführen vermag.

Setzt man nun dem Reaktionsgemisch Sauerstoff in Mengen zu, die mit denen der anderen Reaktionspartner vergleichbar werden, so wird die Reaktion in ganz andere Bahnen gelenkt. Es findet keine Chlorierung mehr statt, sondern der Sauerstoff tritt in Reaktion. Bei Belichtung von $CO + Cl_2 + O_2$ entsteht CO_2[4]), aus $CHCl_3 + Cl_2 + O_2$ bildet sich $COCl_2 + HCl$[5]), und aus $C_2Cl_4 + O_2$ im wesentlichen CCl_3COCl[6]).

Wenn auch die Mechanismen dieser chlorsensibilisierten Reaktionen noch nicht mit allen Einzelheiten angegeben werden konnten, so ließ sich doch ein prinzipielles Schema aufstellen.

Primär erzeugt das Licht Chloratome. Diese führen wieder wie bei der Chlorierung zu Kohlenstoffradikalen. Letztere reagieren bevorzugt mit Sauerstoff unter Bildung peroxydischer Zwischenstoffe von kurzer Lebensdauer. Aus diesen bildet sich das sauerstoffhaltige Endprodukt und ein Kettenträger wird regeneriert. Die Vernichtung

---

1) Schumacher, H.-J. und Wolff, K., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 161.
2) Dickinson, G. und Carrico, J. L., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1473.
3) Arbeit, die demnächst erscheint. 4) Schumacher, H.-J., Z. physik. Chem. **129** (1927) 241. Schumacher, H.-J. und Stieger, G., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 169. 5) Schumacher, H.-J. und Wolff, K., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 453. 6) Dickinson, G. und Carrico, J. L., loc. cit.

der Kettenträger geschieht je nach der betreffenden Reaktion auf bestimmte Art und Weise.

Um zu einer genaueren Kenntnis der Mechanismen dieser Reaktionen zu gelangen, schien es uns zunächst angebracht, die Untersuchung auf weitere chlorsensibilisierte Oxydationen auszudehnen. Dazu wählten wir Methan, Methylchlorid und Methylenchlorid.

Daß die Chlorierung von Methan durch geringe Zusätze von Sauerstoff stark gehemmt wird, konnten bereits JONES und BATES[1]) zeigen. Sie ermittelten den Einfluß des Sauerstoffes auf die Reaktionsgeschwindigkeit und gelangten zur Aufstellung einer Gleichung für den Chlorverbrauch, wie sie in ähnlicher Form von THON[2]) für die durch Sauerstoff gehemmte Chlorknallgasreaktion gefunden wurde. Über die Wirkung größerer Mengen von Sauerstoff lagen jedoch noch keine Untersuchungen vor.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen ist das folgende: In allen drei Fällen, also bei Belichtung von Gemischen von Methan, Methylchlorid und Methylenchlorid mit Chlor und Sauerstoff entstehen im wesentlichen Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff. Daneben bilden sich noch geringe Mengen Phosgen, Wasser und verschiedene $C-H-O$-Verbindungen. Die Reaktionen sind Kettenreaktionen mit einer Quantenausbeute von etwa 100 bis 1000 Mol/$h\nu$ (von CH_4 bis CH_2Cl_2 ansteigend).

Für keine der drei Reaktionen gelang es uns, aus dem Geschwindigkeitsgesetz den Mechanismus exakt herzuleiten. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die Hauptreaktion von einer Anzahl von Nebenreaktionen begleitet wird. Es gelang uns jedoch über die Hauptreaktion bestimmte, wenn auch zum Teil etwas summarische Aussagen zu machen.

Die Apparatur.

Die Apparatur ähnelte der von uns zu früheren Untersuchungen benutzten weitgehend. Als Reaktionsgefäß diente ein zylindrisches Quarzgefäß mit planen Stirnwänden von etwa 200 cm³ Inhalt, das sich in einem Thermostaten befand. Als Lichtquelle wurde eine Quarzlampe verwandt, die in end-on-Stellung brannte. Ein Monochromatfilter von Zeiss sonderte die Wellenlänge 436 mμ aus. Zur Druckmessung diente ein Quarzspiralmanometer in Verbindung mit

[1]) JONES, L. T. und BATES, J. R., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2282.

[2]) THON, N., Z. physik. Chem. **124** (1926) 327.

einem Quecksilbermanometer. Die zur Verwendung kommenden Gase standen über fettfreie Glasventile mit dem Reaktionsgefäß bzw. der Pumpenleitung in Verbindung.

Der Sauerstoff wurde wie üblich elektrolytisch entwickelt, gereinigt und über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen und mehrfach fraktioniert destilliert.

Die chlorsensibilisierte Oxydation von Methan.

Das für die Versuche verwendete Methan entstammte einer Bombe, die von der Concordia Bergbau A.G., Oberhausen, geliefert war. Zur Reinigung wurde es nacheinander über Absorptionskohle, durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, Kalilauge, Schwefelsäure, über Kupferoxyd (auf 200° erhitzt), durch Kalilauge, Natriumhyposulfit und Schwefelsäure geleitet und in einer Falle verflüssigt. Dann wurde es bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes mehrfach fraktioniert destilliert und zuletzt in einem Kolben aufbewahrt.

Im folgenden ist eine Versuchsreihe wiedergegeben, die aus drei Einzelversuchen besteht: Es bedeutet $\Sigma \Delta t$ die Summe der einzelnen Belichtungen in Minuten, p_{total} den Gesamtdruck in Millimeter *Hg* bei Versuchstemperatur, $\Delta p / \Delta t$ die Geschwindigkeit in Millimeter/Minute und $\Sigma \Delta p$ die Summe der Druckänderungen. Die Ablesungen wurden stets im Dunkeln vorgenommen, nachdem dem Reaktionsgemisch 1 Minute Zeit zum Temperaturausgleich belassen war. *A* gibt die Anzahl Ampere und *V* die der Volt an, bei denen die Lampe brannte.

Versuch 1. $Cl_2 = 291{\cdot}8$ mm. $CH_4 = 69{\cdot}2$ mm. $O_2 = 141{\cdot}5$ mm.
$T = 48{\cdot}5°$ C. $A = 2{\cdot}85$. $V = 144$.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	502·5	—	—
10	504·4	1·9	0·19
17	507·6	5·1	0·46
25	512·1	9·6	0·56
37	519·6	17·1	0·63
55	532·0	29·5	0·69
76	547·4	44·9	0·73
95	562·2	59·7	0·78
102	566·5	64·0	0·62
109·5	561·6	59·1	−0·65
112·5	552·5	50·0	−3·07
120·5	548·7	46·2	−0·48
∞	548·4	45·9	—

Durch Ausfrieren in fl. Luft wurde der Rest des O_2 zu 64·4 mm (bei $T = 48{\cdot}5°$ C) bestimmt. O_2-Verbrauch also 77·1 mm. $\frac{\Sigma \Delta p}{O_2\text{-Verbrauch}} = \frac{45{\cdot}9}{77{\cdot}1} = 0{\cdot}60.$

Versuch 2. $Cl_2 = 291{\cdot}8$ mm. $CH_4 = 68{\cdot}4$ mm. $O_2 = 75{\cdot}5$ mm.
$T = 48{\cdot}5°$ C. $A = 2{\cdot}9$. $V = 143$.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	435·7	—	—
8	438·5	2·5	0·35
24	452·7	17·0	0·89
35	464·1	28·4	1·04
42	472·2	36·5	1·16
51	486·2	50·5	1·56
57	497·2	61·5	1·84
61	505·4	69·7	2·05
65	505·4	69·7	0·0
66	495·6	59·9	−9·8
∞	480·6	44·9	—

Durch Ausfrieren in fl. Luft wurden für den Rest des O_2 13·7 mm (bei $T = 48{\cdot}5°$ C) gefunden. O_2-Verbrauch also 61·8 mm. $\frac{\Sigma \Delta p}{O_2\text{-Verbrauch}} = \frac{44{\cdot}9}{61{\cdot}8} = 0{\cdot}73$.

Versuch 3. $Cl_2 = 291{\cdot}6$ mm. $CH_4 = 68{\cdot}8$ mm. $O_2 = 314{\cdot}0$ mm.
$T = 48{\cdot}5°$ C. $A = 2{\cdot}9$. $V = 151$.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	674·4	—	—
10	676·2	1·8	0·18
20	679·6	5·2	0·34
30	683·4	9·0	0·38
46	690·8	16·4	0·46
62	698·8	24·4	0·50
80	707·9	33·5	0·51
99	717·6	43·2	0·51
120	725·3	50·9	0·51
134	726·1	51·7	0·06
137	725·7	51·3	−0·13
141	723·3	48·9	−0·60
145	711·4	37·0	−2·98
∞	709·3	34·9	—

Durch Ausfrieren in fl. Luft wurde der Rest des O_2 zu 229·2 mm bei $T = 48{\cdot}5°$ C gefunden. O_2-Verbrauch also 84·8 mm. $\frac{\Sigma \Delta p}{O_2\text{-Verbrauch}} = \frac{34{\cdot}9}{84{\cdot}8} = 0{\cdot}41$.

Die Chlor- und Methandrucke sind in den drei Versuchen die gleichen, während die Sauerstoffdrucke zu 75·5, 141·5 und 314·0 mm Quecksilber gewählt wurden.

Wie aus den Angaben hervorgeht, steigen nach Beginn des Belichtens die Gesamtdrucke zunächst an, um dann an einer bestimmten Stelle bis zu einem Endwert abzufallen. Wir deuteten dies so, daß wir den Druckanstieg auf die Bildung von Kohlenoxyd und den Druckabfall auf eine daran anschließende chlorsensibilisierte Kohlensäurebildung zurückführten. Diese Annahme ließ sich durch Analyse

der Reaktionsprodukte bestätigen. Im folgenden sind einige Versuche, bei denen die Analyse der Reaktionsprodukte ausgeführt wurde, angegeben:

Versuch 4. $Cl_2 = 291{\cdot}6$ mm. $CH_4 = 69{\cdot}3$ mm. $O_2 = 141{\cdot}2$ mm. $T = 48{\cdot}5°$ C.

Belichtung des Gasgemisches bis der Gesamtdruck von $P = 502{\cdot}1$ auf $P = 550{\cdot}8$ mm gestiegen war. Bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes wurde ein Restgas von 150·6 mm (umgerechnet auf $T = 48{\cdot}5°$ C) gefunden. Die Gasanalyse dieses Restgases ergab:

$O_2 = 68{\cdot}5\% = 103{\cdot}2$ mm
$CO = 17{\cdot}0\% = 25{\cdot}6$ mm
Rest $CH_4 = 14{\cdot}5\% = 21{\cdot}8$ mm.

Versuch 5. $Cl_2 = 291{\cdot}4$ mm. $CH_4 = 69{\cdot}5$ mm. $O_2 = 141{\cdot}6$ mm. $T = 48{\cdot}5°$ C.
Anfangsdruck = 502·5 mm.

Belichtung bis zum Gesamtdruck $P = 551{\cdot}1$ mm. Restgas $(CH_4 + CO + O_2)$ = 150·8 mm. Die Gasanalyse ergab:

$O_2 = 67{\cdot}1\% = 101{\cdot}2$ mm
$CO = 16{\cdot}3\% = 24{\cdot}6$ mm
Rest $CH_4 = 16{\cdot}6\% = 25{\cdot}0$ mm.

Die Werte zeigen an, daß im Gebiet des Druckanstieges außer CO bereits andere C-haltige Produkte entstehen. Inwieweit allerdings die Bildung dieser von der Kohlenoxydentwicklung abhängt, läßt sich nicht ohne weiteres angeben.

Weiteren Aufschluß über die Reaktionsprodukte lieferten die folgenden analytischen Bestimmungen.

Versuch 6. $Cl_2 = 291{\cdot}1$ mm. $CH_4 = 69{\cdot}1$ mm. $O_2 = 142{\cdot}0$ mm. $T = 48{\cdot}5°$ C.

Das Reaktionsgemisch wurde bis zu Ende belichtet, also bis zur vollkommenen Umwandlung des gebildeten CO in CO_2. Dann wurde bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes der Sauerstoff abgepumpt. Es blieben 481·1 mm übrig. Nunmehr wurden bei $-115°$ C die hier noch flüchtigen Gase (das sind HCl, CO_2 und teilweise Cl_2) aus dem Reaktionsgefäß in eine auf $-180°$ gekühlte Falle gepumpt. Der Inhalt dieser Falle wurde analysiert, und zwar wurde einerseits Cl_2 jodometrisch und andererseits HCl und CO_2 in vorgelegter Natronlauge nach Zerstörung des $NaOCl$ durch H_2O_2 mit $^1/_{10}$ HCl und Methylorange bzw. Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Die gefundenen Werte umgerechnet auf Drucke im Reaktionsgefäß ergaben für CO_2 35·2 mm, HCl 223·0 mm und Cl_2 19·7 mm in Summa also 277·9 mm, während 280·1 mm abgepumpt wurden.

Schließlich wurde das Gefäß auf eine Temperatur von $-20°$ C gebracht und der bei dieser Temperatur flüchtige Teil der Reaktionsprodukte in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt. Hier gelangten im wesentlichen Cl_2, $COCl_2$ und HCl zur Bestimmung. Die Gase wurden in Natronlauge aufgenommen ($COCl_2$ wird dabei in CO_2 und HCl zerlegt) und wiederum wie oben Cl_2, CO_2 und HCl bestimmt. Es

wurden gefunden $Cl_2 = 150{\cdot}9$ mm, $COCl_2 = 10{\cdot}8$ mm, $HCl = 15{\cdot}7$ mm, also insgesamt 177·4 mm, während 181·5 mm abgepumpt war.

Im Gefäß verblieb ein Rest, der bei Versuchstemperatur 19·5 mm Gas lieferte. Es bestand teils aus H_2O, zum Teil aus schwerer flüchtigen organischen Produkten. Insgesamt wurden also bestimmt:

$$\begin{aligned} Cl_2 &= 170{\cdot}6 \text{ mm} \\ HCl &= 238{\cdot}7 \text{ mm} \\ CO_2 &= 35{\cdot}2 \text{ mm} \\ COCl_2 &= 10{\cdot}8 \text{ mm} \\ \text{Restgas} &= 19{\cdot}5 \text{ mm.} \end{aligned}$$

Aus den Analysen ergibt sich also für den Reaktionsverlauf folgendes:

Während des Druckabfalles wird das zuvor gebildete CO zum größten Teil zu CO_2 oxydiert. Das am Ende der Reaktion vorhandene Phosgen kann nur zu einem geringen Teil aus CO und Cl_2 entstanden sein, da bei den hier gewählten O_2-Drucken eine fast vollständige CO_2-Bildung erfolgt. Wahrscheinlich dürfte es irgendeiner Nebenreaktion entstammen.

Aus den Versuchen 1 bis 3 geht ferner hervor, daß der Maximalwert, dem sich die Reaktionsgeschwindigkeit nähert, um so höher liegt, je weniger Sauerstoff zugegen war. Vergleicht man die gesamte Druckzunahme (am Ende der Belichtung) mit dem gesamten O_2-Verbrauch in den einzelnen Versuchen, so sieht man, daß das Verhältnis beider um so kleiner ist, je größer die O_2-Menge in dem betreffenden Versuch war. Bestünden die Reaktionsprodukte lediglich aus CO_2, $COCl_2$ und HCl, so müßte dieses Verhältnis den Wert Eins annehmen. Die Menge der Nebenprodukte, die einen zusätzlichen O_2-Verbrauch erfordert, hängt also in starkem Maße vom O_2-Druck ab.

Es fragt sich nun, welche Aussagen sich über den Reaktionsmechanismus machen lassen.

Die ersten beiden Reaktionsstufen sind zweifellos:

$$\begin{aligned} Cl_2 + h\nu &= Cl + Cl, \\ Cl + CH_4 &= CH_3 + HCl. \end{aligned}$$

Die hieran anschließenden Reaktionen werden bestimmt durch die Reaktionen des CH_3-Radikals mit Sauerstoff und Chlor. Nun haben Bates und Spence[1]) in einer Arbeit über die Photooxydation des Methyljodids das Verhalten der CH_3-Radikale gegenüber Sauerstoff untersucht. Sie finden als Oxydationsprodukte in der Hauptsache

[1]) Bates, J. R. und Spence, R., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1689.

Methylal, Paraformaldehyd und H_2O und geben für deren Entstehung den folgenden Mechanismus an:

$$CH_3 + O_2 = CH_2O + OH,$$
$$CH_3J + OH = CH_3OH + J,$$
$$CH_2O + 2CH_3OH = (CH_3O)_2CH_2 + H_2O.$$

Es liegt nahe, auch in unserem Falle eine Bildung dieser Produkte auf analogem Wege anzunehmen. Der größte Teil der CH_3-Radikale wird jedoch nicht mit Sauerstoff reagieren, sondern mit Chlor unter Bildung von CH_3Cl. Dies folgt aus der Art der Reaktionsprodukte und der Abhängigkeit ihrer Bildung von Sauerstoffgehalt der Mischung. Es wird bestätigt, durch die Untersuchungen von Bates und Spence, die zeigen konnten, daß die Reaktion $CH_3 + O_2$ etwa 420 mal langsamer verläuft als die mit ihr konkurrierende Reaktion $CH_3 + J_2 = CH_3J + J$. Übertragen auf den hier behandelten Fall folgt, daß die CH_3-Radikale vorwiegend zur Bildung von Methylchlorid führen werden.

Es schien hiernach von Interesse, die chlorsensibilisierte Oxydation von Methylchlorid zu untersuchen. Das Ergebnis dieser Versuche, das kurz vorweggenommen sei, ist das folgende. Es tritt ebenfalls eine Bildung von CO und HCl auf, die Quantenausbeute ist etwas größer als bei der CH_4-Oxydation, die Menge der gebildeten Nebenprodukte, wobei alle Produkte außer CO_2 und $COCl_2$ als solche bezeichnet sind, ist geringer. Diese Befunde bestätigen noch einmal die oben gefolgerten Annahmen.

Die chlorsensibilisierte Oxydation von Methylchlorid.

Das benutzte Methylchlorid war reinstes von Merck. Es wurde bei tiefer Temperatur in ein an die Apparatur angeschlossenes Vorratsgefäß gefüllt. Etwa ein Drittel der Gesamtmenge wurde dann im Hochvakuum abgepumpt, um eventuell vorhandene niedriger siedende Beimengungen, vornehmlich Methan, zu entfernen.

Es wurden zunächst drei Versuche durchgeführt, und zwar mit denselben Chlor- und Sauerstoffdrucken wie beim Methan und mit den entsprechenden CH_3Cl-Drucken von etwa 69 mm.

Die Maximalgeschwindigkeiten dieser Versuche liegen zwei- bis dreimal höher als bei den Methanversuchen. Auch hier zeigt sich ein hemmender Einfluß des Sauerstoffes. Das Verhältnis: Druckzunahme/O_2-Verbrauch liegt bereits näher an Eins, d. h. es entstehen hier neben CO_2 und $COCl_2$ weniger Nebenprodukte als beim Methan.

Versuch 7. $Cl_2 = 291{\cdot}1$ mm. $CH_3Cl = 69{\cdot}5$ mm. $O_2 = 74{\cdot}8$ mm.
$T = 48{\cdot}5°$ C. $A = 2{\cdot}88$. $V = 148$.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	435·4	—	—
12	441·3	5·9	0·49
22	452·8	17·4	1·15
35	474·3	38·9	1·65
40	487·2	51·8	2·58
44	502·6	67·2	3·85
45	509·0	73·6	6·40
46	513·8	78·4	4·80
46·5	509·6	74·2	−8·40
47·5	501·1	65·7	−8·50
48·5	493·7	58·3	−7·40
51·5	483·5	48·1	−3·40
∞	480·7	45·3	—

Durch Ausfrieren in fl. Luft wurde der Rest des O_2 zu 15·7 mm bestimmt. O_2-Verbrauch daher 59·1 mm. $\frac{\Sigma \Delta p}{O_2\text{-Verbrauch}} = \frac{45{\cdot}3}{59{\cdot}1} = 0{\cdot}77$.

Versuch 8. $Cl_2 = 291{\cdot}1$ mm. $CH_3Cl = 69{\cdot}5$ mm. $O_2 = 140{\cdot}9$ mm.
$T = 48{\cdot}5°$ C. $A = 2{\cdot}82$. $V = 156$.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	501·5	—	—
11	505·8	4·3	0·39
21	515·3	13·8	0·95
34	530·7	29·2	1·18
45	545·8	44·3	1·37
59	574·4	72·9	2·04
60	571·2	69·7	−3·2
61	562·1	60·6	−9·1
63	552·7	51·2	−4·7
∞	551·5	50·0	—

Durch Ausfrieren in fl. Luft wurde der Rest des O_2 zu 71·6 mm gefunden. O_2-Verbrauch daher 69·3 mm. $\frac{\Sigma \Delta p}{O_2\text{-Verbrauch}} = \frac{50{\cdot}0}{69{\cdot}3} = 0{\cdot}72$.

Versuch 9. $Cl_2 = 291{\cdot}8$ mm. $CH_3Cl = 68{\cdot}4$ mm. $O_2 = 312{\cdot}8$ mm.
$T = 48{\cdot}5°$ C. $A = 2{\cdot}82$. $V = 156$.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	673·0	—	—
11	676·1	3·1	0·28
27	687·9	14·9	0·74
37	695·5	22·5	0·76
53	708·3	35·3	0·80
66	719·7	46·7	0·88
83	735·5	62·2	0·91
95	721·6	48·3	−1·16
∞	721·4	48·1	—

Rest des $O_2 = 234{\cdot}5$ mm. O_2-Verbrauch 78·3 mm. $\frac{\Sigma \Delta p}{O_2\text{-Verbrauch}} = \frac{48{\cdot}1}{78{\cdot}3} = 0{\cdot}62$.

Es war von Interesse, die Wirkung von zugesetztem Methan auf die Geschwindigkeit der Methylchloridoxydation kennenzulernen. In Versuch Nr. 10 wurde dies durchgeführt, und zwar wurden 66·7 mm CH_4 zugegeben. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Versuch Nr. 8 zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Methan bestimmt wird und etwa gleich derjenigen im entsprechenden „Methanversuch" Nr. 1 ist. Das widerspricht nun keineswegs der Tatsache, daß in den Methanversuchen zunächst Methylenchlorid gebildet wird, sondern deutet lediglich darauf hin, daß das Methan einen erhöhten Kettenabbruch bewirkt.

Versuch 10. $Cl_2 = 291·7$ mm. $CH_3Cl = 68·9$ mm. $CH_4 = 66·7$ mm. $O_2 = 140$ mm. $T = 48·5°$ C. $A = 2·87$. $V = 142$.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	567·4	—	—
12	572·3	3·9	0·33
27	582·7	15·3	0·76
41	594·5	27·1	0·84
55	606·6	39·2	0·87
73	623·2	55·8	0·92
86	634·7	67·3	0·89
98	645·6	78·2	0·91

Was den Mechanismus der chlorsensibilisierten CH_3Cl-Oxydation anbelangt, so können wir auch hier mit Sicherheit nur die ersten beiden Stufen angeben, nämlich:

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl$$

und

$$Cl + CH_3Cl = CH_2Cl + HCl.$$

Für das weitere Schicksal der CH_2Cl-Radikale sind ihre Reaktionen mit Chlor und Sauerstoff maßgebend. Das CH_2Cl reagiert entweder mit Chlor unter Bildung von Methylenchlorid:

$$CH_2Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl \qquad \text{(I)}$$

oder es wird durch Sauerstoff abgefangen und liefert, vielleicht über eine peroxydische Zwischenverbindung, Formaldehyd:

$$CH_2Cl + O_2 \rightarrow CH_2O + ClO\ (Cl + O). \qquad \text{(II)}$$

Entsteht Formaldehyd als Zwischenprodukt, so müßte dieses, da wir ja keinen Formaldehyd, sondern Kohlenoxyd finden, bei Gegenwart von Chlor und Sauerstoff im Licht schnell in dieses zerfallen.

Zur Lösung dieser Frage wurden zunächst einmal Formaldehyd, Chlor und Sauerstoff belichtet. Wir sehen davon ab, die Versuche im einzelnen zu besprechen, da sie wegen mehr oder weniger starker

Polymerisation des CH_2O nicht gut reproduzierbar waren. Jedoch konnten wir feststellen, daß die Reaktionsprodukte in der Hauptsache aus CO und HCl bestanden. Die Reaktion verlief mit kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit. Letztere war durchschnittlich von gleicher Größe wie bei den Methylchloridversuchen. (Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Belichtung von $CH_2O + Cl_2$ ebenfalls CO und HCl liefert[1]).) Reaktion (II) war also als Folgereaktion möglich. Eine endgültige Entscheidung, ob die Reaktion nun wirklich über (II) oder über (I) verläuft, brachte dagegen erst der nächste Versuch.

Versuch 11.

$Cl_2 = 146{\cdot}0$ mm. $CH_3Cl = 72{\cdot}6$ mm. $O_2 = 72{\cdot}6$ mm. $T = 48{\cdot}5°$ C.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	291·2	—	—
46	329·7	38·5	0·81
3 Stunden bei $-90°$ bis $-95°$ C gepumpt. Es verblieben 43·3 mm zurück, neues Cl_2 (100·1 mm) und O_2 (100·6 mm) zugegeben.			
0	244·0	—	—
2	246·4	2·4	1·20
4	250·3	6·3	1·54
5	253·0	9·0	2·70
6	255·5	11·5	2·50
7	258·4	14·4	2·90
8·5	263·6	19·6	3·47
9·5	266·9	22·9	3·30
10·75	267·8	23·8	0·72
12·75	264·5	20·3	−1·65
∞	262·5	18·3	—

In diesem Versuch wurden Cl_2, CH_3Cl und O_2 solange belichtet, bis der Gesamtdruck noch nicht ganz seinen Höchstwert erreicht hatte. Dann wurde das Gefäß auf eine Temperatur von $-90°$ bis $-95°$ C gebracht und 3 Stunden ausgepumpt. Es konnten so Cl_2, CH_3Cl und etwaiges CH_2O weitgehend entfernt werden, während Methylenchlorid, Phosgen und Wasser bei dieser Temperatur ausgefroren bleiben.

Es verblieb im Gefäß nach beendetem Auspumpen ein Rest, der bei der Versuchstemperatur von 48·5° C einen Druck von 43·5 mm einnahm. Die Dampfdruckkurve dieser Substanz deutet auf das Vorhandensein von CH_2Cl_2 und wahrscheinlich auch von etwas $CHCl_3$, neben H_2O und geringen Mengen höher siedender Kohlenstoffverbindungen. Nach Zusatz von neuem Cl_2 und O_2 konnte durch Belichten noch eine Druckzunahme von 23·6 mm erzielt werden.

Das berechtigt zu dem Schluß, daß zumindest der größte Teil der Bruttoreaktion: $CH_3Cl + {}^1/_2\, O_2 + Cl_2 = CO + 3\, HCl$ über CH_2Cl_2 als Zwischenprodukt verläuft.

[1]) Krauskopf und Rollefson, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2542.

Es blieb nun noch zu zeigen, daß auch Methylenchlorid im Gemisch mit Chlor und Sauerstoff zur Bildung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff führt.

Die chlorsensibilisierte Oxydation von Methylenchlorid.

Das verwandte CH_2Cl_2 war das reinste Produkt von Merck. Es wurde in ein Vorratsgefäß eingefüllt und dann etwa ein Drittel der Gesamtmenge im Hochvakuum abgepumpt. Die nun folgenden Versuche 12 bis 14 wurden mit derselben Lichtintensität, denselben Chlor- und Sauerstoffdrucken, sowie den entsprechenden Methylenchloriddrucken durchgeführt, um so einen Vergleich mit den Methan- und Methylchloridversuchen zu ermöglichen.

Versuch 12. $Cl_2 = 291{\cdot}9$ mm. $CH_2Cl_2 = 69{\cdot}1$ mm. $O_2 = 74{\cdot}6$ mm. $T = 48{\cdot}5°$ C. $A = 2{\cdot}87$. $V = 150$.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	435·6	—	—
90	444·5	8·9	5·93
180	460·9	25·3	10·92
225	472·8	37·2	15·89
270	486·1	50·5	17·73
305	498·2	62·6	20·75
340	510·1	74·5	20·40
375	518·6	83·0	14·57
405	515·2	79·6	− 6·80
435	509·2	73·6	−12·00
495	500·2	64·6	− 9·00
645	489·8	54·2	− 4·16
∞	487·6	52·0	—

O_2-Verbrauch 53·6 mm. $\frac{\Sigma \Delta p}{O_2\text{-Verbrauch}} = \frac{52{\cdot}0}{53{\cdot}6} = 0{\cdot}97.$

Versuch 13. $Cl_2 = 291{\cdot}6$ mm. $CH_2Cl_2 = 69{\cdot}2$ mm. $O_2 = 141{\cdot}1$ mm. $T = 48{\cdot}5°$ C. $A = 2{\cdot}80$. $V = 149$.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	501·9	—	—
90	508·7	6·8	4·54
170	519·0	17·1	7·72
245	533·0	31·1	11·20
300	546·4	44·5	14·62
345	559·7	57·8	17·73
390	575·6	73·7	21·20
425	579·5	77·6	6·68
455	574·8	72·9	−9·40
500	567·8	65·9	−9·25
620	561·1	59·2	−3·35
∞	560·3	58·4	—

O_2-Verbrauch 62·0 mm. $\frac{\Sigma \Delta p}{O_2\text{-Verbrauch}} = \frac{58{\cdot}4}{62{\cdot}0} = 0{\cdot}94.$

Versuch 14. $Cl_2 = 291{\cdot}1$ mm. $CH_2Cl_2 = 68{\cdot}6$ mm. $O_2 = 313{\cdot}4$ mm.
$T = 48{\cdot}5°$ C. $A = 2{\cdot}83$. $V = 160$.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	673·9	—	—
90	681·8	7·9	5·27
180	694·9	34·5	8·74
240	708·4	45·9	13·50
280	719·8	60·5	17·10
325	734·4	70·8	19·48
355	744·7	75·7	20·60
380	749·6	70·0	11·75
415	743·9	63·3	−9·77
475	737·2	62·0	−6·70
595	735·9	62·0	−0·65

O_2-Verbrauch 65·6 mm. $\frac{\Sigma \Delta p}{O_2\text{-Verbrauch}} = \frac{62}{65{\cdot}6} = 0{\cdot}94$.

Wie deutlich ersichtlich wird, haben wir hier, in Fortsetzung der Reihe Methan, Methylchlorid, die höchsten Geschwindigkeiten. Das Verhältnis: Druckzunahme/O_2-Verbrauch ist nahezu Eins, d. h. die Bildung von Nebenprodukten tritt hier gegenüber der CO- bzw. CO_2- und $COCl_2$-Bildung fast ganz zurück. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dementsprechend auch nahezu unabhängig vom Sauerstoffdruck.

Die Quantenausbeute.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurde die absorbierte Lichtmenge mittels einer Mollschen Flächenthermosäule, die hinter dem Reaktionsgefäß angebracht war, bei verschiedenen Chlordrucken gemessen. Die Thermosäule war zuvor mit einer Kohlenfadenlampe des B. o. St. geeicht worden. Aus dem erhaltenen Wert ergab sich nach Berücksichtigung der notwendigen Korrektionen, daß das Chlor beim Druck von 291 mm und einer Temperatur von 48·5° C je Sekunde $1{\cdot}76 \cdot 10^{16}$ Quanten der Wellenlänge 436 mμ absorbiert. Daraus errechnete sich für die Methylenchloridversuche eine maximale Quantenausbeute von etwa 800 Mol/$h\nu$.

Da die Methan- und Methylchloridversuche mit denselben Chlordrucken und bei der gleichen Lichtintensität ausgeführt waren, ergibt sich für diese entsprechend ihrer niedrigen Geschwindigkeiten eine maximale Quantenausbeute von etwa 80 bzw. 200 Mol/$h\nu$.

Nachweis einer peroxydischen Zwischenverbindung.

Daß bei der chlorsensibilisierten photochemischen Oxydation des Methans ein Peroxyd als Zwischenprodukt auftritt, konnte mit Hilfe

einer eigens hierzu hergestellten Apparatur gezeigt werden. Ein Gemisch von Methan, Chlor und Sauerstoff sollte, durch ein Quarzrohr strömend, intensiv belichtet werden und wenige Zentimeter hinter der Eintrittstelle des Lichtes eine tiefgekühlte Falle passieren. Bei genügend hoher Strömungsgeschwindigkeit war zu erwarten, daß etwaige Zwischenprodukte, sofern sie bei der Temperatur der Falle keinen nennenswerten Dampfdruck besitzen und beständig sind, dort zurückgehalten werden.

Die Versuche wurden in einer Apparatur vorgenommen, in der das Gasgemisch mit Hilfe einer ganz aus Glas bestehenden elektromagnetischen Kolbenpumpe[1]) im Kreislauf umgepumpt wurde. In dem System befand sich außer der Pumpe ein Glaskolben von etwa 2 Liter Inhalt und ein aus Quarzglas bestehendes *U*-Rohr. Dieses wurde in seinem unteren Teil auf —95° C gehalten. Der eine Schenkel wurde einige Zentimeter oberhalb des Kältebades mit einer Quarzlampe bestrahlt, und zwar so, daß das durch zwei Quarzlinsen fokussierte Licht zentrisch das Quarzrohr durchdrang. Ein Filterglas BG 4 von Schott & Gen. sonderte die Wellenlängen 365, 405 und 436 $m\mu$ aus. Die Pumpe leistete etwa 2 Liter in der Minute. Beim Querschnitt des *U*-Rohres von etwa $^1/_3$ cm² war die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches 1 m in der Sekunde.

Die Gase wurden über fettfreie Glasventile in die Apparatur eingelassen. In einem Versuch wurden folgende Drucke gewählt: $Cl_2 = 66{\cdot}1$, $CH_4 = 36{\cdot}4$, $O_2 = 214{\cdot}0$ mm Hg bei Zimmertemperatur. Nach 6 Stunden Belichtung war eine Druckabnahme von etwa 20 mm festzustellen. In dem unteren Teile des *U*-Rohres hatte sich etwa $^1/_2$ cm³ einer schwer flüchtigen öligen Flüssigkeit angesammelt, die beim Erwärmen mit der Bunsenflamme unter einem scharfen Knall explodierte. Die Titansäurereaktion verlief positiv. Dies deutete auf das Vorhandensein eines Peroxyds.

Zusammenfassung.

Die wesentlichen Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen mögen im folgenden zusammengefaßt werden:

Alle drei Ausgangsprodukte, Methan, Methylchlorid undMethylenchlorid liefern, wenn sie gemeinsam mit Chlor und Sauerstoff belichtet werden, in der Hauptsache Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff. In

[1]) Über den Bau und die Leistung dieser Pumpe erscheint demnächst ein kurzer Bericht.

etwas geringeren Mengen entstehen Phosgen, Wasser und einige Kohlenstoffverbindungen, unter denen wahrscheinlich Paraldehyd, Methylal und Methylalkohol sich befinden. Die Quantenausbeuten bezogen auf die CO-Bildung steigen in der Reihenfolge $CH_4-CH_3Cl-CH_2Cl_2$ an. Die Mengen der Nebenprodukte nehmen in derselben Reihenfolge ab. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß, vom CH_4 ausgehend, die Hauptreaktion, nämlich die Bildung von CO und HCl, über die beiden Chlorierungsstufen CH_3Cl und CH_2Cl_2 verläuft. Die erste Stufe wird nun außerdem dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Teilreaktion CH_3+O_2 gegenüber CH_3+Cl_2 langsam verläuft. Die zweite Stufe, nämlich die Bildung von CH_2Cl_2 aus CH_3Cl konnte in einem besonderen Versuch bewiesen werden. Es ist ferner wahrscheinlich, daß auch das Methylenchlorid zu einem geringen Teil weiter chloriert wird zum Chloroform und dies, wie Schumacher und Wolff[1]) zeigen konnten, Phosgen liefert. Die stets vorhandenen Mengen Phosgen können auf diese Weise entstanden sein. Sicher ist aber auch ein geringer Teil desselben im letzten Abschnitt der Reaktion aus Kohlenoxyd und Chlor gebildet worden.

Die chlorsensibilisierte Oxydation des Methylenchlorids ist in ihrem Verlauf sehr einheitlich. Abgesehen von wenig Phosgen, das durch bereits bekannte Reaktionen entsteht, bilden sich nur geringe Mengen von Nebenprodukten. Das geht eindeutig aus dem Verhältnis: Gesamtdruckzunahme/O_2-Verbrauch hervor.

Diese Reaktion schien daher einer rechnerischen Behandlung am ehesten zugänglich zu sein. Wir untersuchten sie daher eingehender, wie im nächsten Abschnitt dargelegt werden soll.

Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der durch Chlor sensibilisierten Oxydation von CH_2Cl_2.

Aus den Versuchen 12 bis 14 ist zu ersehen, daß die Geschwindigkeit bis zu Ende der eigentlichen Reaktion, das ist die Bildung von CO und HCl ansteigt. Es lag die Vermutung nahe, daß geringe Mengen von Verunreinigungen diese Induktionsperiode bewirkten. Das Methylenchlorid wurde daher einer besonderen Reinigung unterworfen. Es wurde im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Versuche (15, 16) mit dem so gereinigten Produkt zeigten jedoch immer noch ein Anlaufen der Geschwindigkeit bis zu einem Höchstwert. Dieser blieb

[1]) Schumacher und Wolff, loc. cit.

dann während des weiteren Verlaufes nahezu erhalten, ein Zustand, der bei den früheren Versuchen wegen zu kleiner CH_2Cl_2-Drucke nicht erreicht worden war.

Versuch 15.

Die Lichtintensität ist gegenüber den früheren Versuchen verringert.

$Cl_2 = 158{\cdot}3$ mm. $CH_2Cl_2 = 258{\cdot}9$ mm. $O_2 = 236{\cdot}5$ mm. $T = 49{\cdot}8°$ C.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	653·7	—	—
6	659·7	6	1·00
15	672·7	19·0	1·45
22	685·0	31·3	1·76
27	695·6	41·9	2·12
32	705·9	52·2	2·06
37	716·2	62·5	2·06
43	729·2	75·5	2·17
49	741·5	87·8	2·05
56	756·9	103·2	2·20
62	769·9	116·2	2·17
68	782·8	129·1	2·15
76	800·0	146·3	2·15
84	819·0	165·3	2·37
92½	839·2	185·5	2·38
1 Stunde dunkel	855·0	201·3	—
5	861·7	208·0	1·34
13	880·9	222·7	2·40
21½	901·5	247·8	2·42

Versuch 16. *B* bedeutet Belichtung mit Blende; v_1/v_2 das Verhältnis der Geschwindigkeit ohne und mit Blende.

$Cl_2 = 157{\cdot}7$ mm. $CH_2Cl_2 = 260{\cdot}8$ mm. $O_2 = 233{\cdot}0$ mm. $T = 49{\cdot}8°$ C.

Δt	p_{total}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	v_1/v_2
0	651·5	—	—	
22	683·6	32·1	1·46	
6	697·0	45·5	2·23	1·86
6 B	704·2	52·7	1·20	1·77
6	716·9	65·4	2·12	1·82
14 B	732·4	80·9	1·17	1·56
6	743·4	91·9	1·83	1·79
14 B	757·7	106·2	1·02	2·05
9	776·5	125·0	2·09	
20 Min. dunkel	786·7	135·2	—	
17 B	795·6	144·1	0·52	
11	813·5	152·0	1·63	1·73
19 B	831·4	169·9	0·94	1·75
5	839·6	178·1	1·64	1·78
8½ B	847·4	185·9	0·92	

v_1/v_2 Mittel = 1·79

Die Induktionsperiode ist also hiernach nicht auf eine Verunreinigung zurückzuführen. Es zeigte sich dann auch, daß nach kurzer Unterbrechung des Versuches (15 und 16) ein neues Anlaufen der Geschwindigkeit bei einsetzender Belichtung eintrat. Während dieser Anlaufzeit wurde offenbar eine Zwischenverbindung bis zu einer stationären Konzentration gebildet. Nach Ende der Belichtung lief die Reaktion im geringen Tempo weiter, wie nach jeder Ablesung festgestellt werden konnte. So war die Druckzunahme im Dunkeln einmal in 1 Stunde 15·8 mm (Versuch 15), ein andermal in 20 Minuten 10·2 mm (Versuch 16).

Im Versuch 16 wurde ferner die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Intensität des absorbierten Lichtes bestimmt. Zu diesem Zwecke belichteten wir abwechselnd mit vollem und geschwächtem Licht. Zur Schwächung wurde eine geschwärzte Drahtgitterblende in den Strahlengang gebracht, die die Intensität des Lichtes von 1 auf 0·304 verminderte. Als Verhältnis der Geschwindigkeiten v_1/v_2 (ohne und mit Blende) ergab sich 1·79. Hieraus ergibt sich für die Potenz x, mit der die Lichtintensität in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht:

$$\left(\frac{1}{0{\cdot}304}\right)^x = 1{\cdot}79, \text{ also } x = 0{\cdot}49.$$

Die Reaktion verläuft also proportional der Wurzel aus der Lichtintensität.

Eine Reihe weiterer Versuche diente zur Ermittlung des Einflusses des Chlordruckes. Wir fanden eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Chlordruck. Da bei den hier gewählten Chlordrucken und der Länge des Strahlenganges durch das Reaktionsgefäß die Lichtabsorption noch nahezu proportional dem Chlordruck wächst, ergibt sich unter Berücksichtigung der oben gefundenen Lichtabhängigkeit von $J^{1/2}$ eine Chlorabhängigkeit von $[Cl_2]^{1/2}$.

Die Abhängigkeit $J^{1/2}$ deutet darauf hin, daß die Kettenträger in einer bimolekularen Reaktion sehr wahrscheinlich in der Gasphase verschwinden.

Der sehr komplizierte Reaktionsverlauf, das Anlaufen der Reaktionsgeschwindigkeit und ihr Konstantwerden bei hohen Methylenchloriddrucken, gestattet es nicht, ein in allen Einzelheiten vollständiges Reaktionsschema aufzustellen.

Fest stehen lediglich die ersten beiden Reaktionsstufen

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl$$

und

$$Cl + CH_2Cl_2 = CHCl_2 + HCl.$$

Als Folgereaktion kann dann summarisch angegeben werden:

$$CHCl_2 + O_2 = OC{}^{H}_{Cl} + ClO \quad (Cl + O)$$
$$\downarrow$$
$$HCl + CO.$$

Durch die vorstehenden Untersuchungen ist die Zahl der bisher bekannten photochemischen chlorsensibilisierten Oxydationen einfacher Kohlenstoffverbindungen um eine weitere vermehrt worden.

Vergleicht man einmal die Mechanismen der Reaktionen des CO, $CHCl_3$, C_2Cl_4 und CH_2Cl_2 miteinander, so erkennt man, daß sie in ihren Grundzügen große Ähnlichkeit aufweisen. In allen Fällen erfolgt die Bildung eines Radikals, das mit Sauerstoff irgendein unbekanntes kurzlebiges Zwischenprodukt liefert. Letzteres gibt in einer einfachen Reaktion das Endprodukt. Diese Vorgänge lassen sich summarisch bei den vier Reaktionen wie folgt darstellen:

$$COCl + O_2 = CO_2 + ClO \quad (Cl + O)$$
$$CCl_3 + O_2 = COCl_2 + ClO \quad (Cl + O)$$
$$C_2Cl_5 + O_2 = CCl_3COCl + ClO \quad (Cl + O)$$
$$CHCl_2 + O_2 = CO + HCl + ClO \quad (Cl + O).$$

In allen Fällen werden als Kettenträger ClO bzw. $Cl + O$ regeneriert. Charakteristisch für alle diese Reaktionen ist, daß der Sauerstoff von einem gewissen Druck an in der Geschwindigkeitsgleichung nicht mehr enthalten ist.

Während die Reaktionen des CO, $CHCl_3$ und C_2Cl_4 einem bestimmten angebbaren Geschwindigkeitsgesetz folgen, nimmt die Geschwindigkeit der CH_2Cl_2-Oxydationen nach Überwindung einer Induktionsperiode einen konstanten Wert an, d. h. während in den ersteren Reaktionen praktisch sofort ein quasi-stationärer Zustand erreicht wird, ist das bei den in dieser Arbeit behandelten Reaktionen nicht der Fall.

Beitrag zum Studium einiger flüssiger binärer Systeme, in denen sich Verbindungen bilden.

Von
E. Angelescu und C. Eustatiu.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 36.)

In dieser Arbeit werden für einige flüssige binäre Systeme aus einem aromatischen Amin und einer Fettsäure die physikalisch-chemischen Eigenschaften abgeleitet, die von dem intermolekularen freien Raum abhängen.

Die bei der Mischung eines aromatischen Amins mit einer Fettsäure auftretende Volumenkontraktion φ wird mit einer Interpolationsformel: $\varphi = K \cdot x^a \cdot (1-x)$ berechnet, die besonders in der Nähe des Maximums zu recht genauen Ergebnissen führt.

Die Zähigkeit der Mischung besitzt ein deutliches Maximum, das zur stärker assoziierten Komponente hin verschoben ist und mit Hilfe der Formel von McLeod berechnet werden kann.

Die Eigenschaften, die von der Oberflächenspannung abhängen (molekulare Oberflächenenergie, Parachor) zeigen Abweichungen von der additiven Regel, können jedoch unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion durch eine Formel der Gestalt: $E = [E_1 \cdot x + E_2 \cdot (1-x)] \cdot (1 - K \cdot \varphi)$ berechnet werden. Darin ist E die betrachtete Eigenschaft; der Wert von K hängt von der Zahl der Kohlenstoffatome im Säuremolekül ab und ist um so größer, je stärker kapillaraktiv die Säure ist. Während die Molrefraktion der Mischungen fast additiv sind, zeigen die Brechungsindices Abweichungen von dieser Regel, und zwar liegt das Maximum der Abweichung ungefähr bei einem Verhältnis von einem Molekül Amin zu zwei Molekülen Säure.

Die Mischung zweier normaler Flüssigkeiten, die sich nicht miteinander verbinden, ergibt binäre Systeme, deren physikalisch-chemische Eigenschaften in den meisten Fällen additiv berechnet werden können. Abweichungen von der additiven Regel können Hinweise auf Erscheinungen wie: Dissoziation, Assoziation, Verbindungsbildung geben, die bei der Mischung auftreten. Von Bedeutung für die Kenntnis über diese Erscheinungen sind besonders die Eigenschaften, welche von dem freien Raum zwischen den Molekülen abhängen, wie: Molvolumen, Volumenkontraktion, Zähigkeit, Oberflächenspannung, molekulare Oberflächenenergie, Parachor und Brechungsindex.

Wir nahmen uns vor, diese Eigenschaften an einigen flüssigen binären Systemen zu untersuchen, bei denen mit Gewißheit Verbindungen auftreten, und zwar wählten wir Systeme aus einem aro-

matischen Amin B (o, m-Toluidin, Anilin) und aus einer aliphatischen Säure A (Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure).

Die Schmelzdiagramme einiger dieser Systeme wurden von O'Connor[1]) untersucht, der dabei folgende Verbindungen feststellte: o-Toluidin—Essigsäure BA; m-Toluidin—Essigsäure BA_2; Anilin—Essigsäure: BA_2 und B_2A.

In den folgenden Tabellen 1 bis 9 sind die an den neu untersuchten Systemen gewonnenen Versuchsergebnisse angeführt. Die Meßtemperatur betrug stets 25° C. Bei dieser Temperatur ist die Bildungsgeschwindigkeit von Verbindungen zwischen Aminen und Säuren durch Wasserabspaltung (Acetanilid usw.) so gering, daß man ihre Bildung vernachlässigen kann.

Tabelle 1. o-Toluidin—Ameisensäure.

Nr.	Mol-prozent Amin	Spez. Gewicht 25°/4°	Mol-volum cm³	Volumen-kontraktion %	Innere Reibung Centi-poise	Ober-flächen-spannung dyn/cm	Parachor	$n_D^{25°}$
1	—	1·2110	38·00	0	1·46	39·34	95·1	1·37160
2	3·87	1·2060	40·12	1·42	2·44	40·05	100·9	1·39612
3	8·13	1·1984	42·54	2·59	3·98	40·58	107·3	1·41897
4	13·09	1·1874	45·49	3·48	6·86	41·29	115·3	1·44030
5	18·95	1·1707	49·19	4·02	10·02	41·02	124·4	1·46171
6	25·92	1·1512	53·72	4·17	14·00	41·24	136·1	1·48618
7	34·60	1·1320	59·32	4·49	21·66	41·88	150·9	1·50960
8	100	0·9943	107·69	0	3·39	40·12	271·1	1·56827

Tabelle 2. o-Toluidin—Essigsäure.

Nr.	Mol-prozent Amin	Spez. Gewicht 25°/4°	Mol-volum cm³	Volumen-kontraktion %	Innere Reibung Centi-poise	Ober-flächen-spannung dyn/cm	Parachor	$n_D^{25°}$
1	—	1·0525	57·04	0	1·40	29·41	132·9	1·37271
2	5·60	1·0694	58·60	2·14	3·63	29·98	137·1	1·40018
3	11·66	1·0782	60·77	3·46	8·36	31·51	144·0	1·42477
4	18·41	1·0787	63·67	4·07	14·07	32·41	151·9	1·44652
5	25·83	1·0727	67·29	4·05	19·16	33·94	162·4	1·46589
6	34·37	1·0623	71·73	3·65	16·08	34·31	173·6	1·48385
7	44·07	1·0481	77·05	2·53	11·99	35·34	187·8	1·50049
8	55·20	1·0332	83·24	2·06	8·17	35·80	203·6	1·51671
9	67·03	1·0191	89·85	1·25	5·83	36·92	221·5	1·53194
10	82·13	1·0056	98·12	0·58	4·30	38·01	243·6	1·54956
11	100	0·9943	107·69	0	3·39	40·12	271·1	1·56827

[1]) O'Connor, E. A., J. chem. Soc. London **119** (1921) 400; **125** (1924) 1422. Vgl. Chem. Zbl. **1921**, III, 302; **1924**, II, 1338.

Tabelle 3. *o*-Toluidin — Propionsäure.

Nr.	Mol-prozent Amin	Spez. Gewicht 25°/4°	Mol-volum cm³	Volumen-kontraktion %	Innere Reibung Centipoise	Oberflächen-spannung dyn/cm	Parachor	$n_D^{25°}$
1	—	0·9889	74·88	0	0·96	27·63	171·1	1·38717
2	7·26	1·0025	76·25	1·31	1·72	27·95	175·3	1·41040
3	14·93	1·0124	78·01	2·22	2·89	28·69	180·5	1·43257
4	23·20	1·0184	80·23	2·74	4·29	29·81	187·6	1·45263
5	31·70	1·0199	82·87	2·83	5·87	30·55	194·8	1·47144
6	41·02	1·0177	86·07	2·56	5·91	31·77	204·3	1·48849
7	51·18	1·0129	89·79	2·06	5·58	34·01	216·8	1·50479
8	61·76	1·0097	93·54	1·68	5·02	34·78	227·1	1·52111
9	73·65	1·0045	97·93	1·12	4·52	36·16	240·1	1·53894
10	85·96	0·9996	102·49	0·57	4·01	38·04	254·5	1·55471
11	100	0·9943	107·69	0	3·39	40·12	271·1	1·56827

Tabelle 4. *o*-Toluidin — Buttersäure.

Nr.	Mol-prozent Amin	Spez. Gewicht 25°/4°	Mol-volum cm³	Volumen-kontraktion %	Innere Reibung Centipoise	Oberflächen-spannung dyn/cm	Parachor	$n_D^{25°}$
1	—	0·9545	92·29	0	1·37	27·76	210·8	1·39807
2	6·70	0·9692	92·17	1·24	2·36	27·23	211·5	1·42047
3	17·73	0·9798	93·33	1·78	3·81	28·17	215·0	1·43949
4	26·63	0·9873	94·33	2·14	4·81	28·73	218·4	1·45733
5	35·99	0·9917	95·70	2·18	5·89	29·79	223·6	1·47320
6	45·98	0·9950	97·30	2·09	5·94	31·18	229·9	1·49032
7	56·32	0·9950	99·27	1·67	5·27	33·05	238·0	1·50719
8	66·77	0·9956	101·21	1·33	4·84	33·82	244·1	1·52341
9	77·19	0·9957	103·19	0·87	4·41	35·11	251·2	1·53828
10	88·05	0·9953	105·29	0·53	3·98	36·96	259·6	1·55447
11	100	0·9943	107·69	0	3·39	40·12	271·1	1·56827

Tabelle 5. *m*-Toluidin — Ameisensäure.

Nr.	Mol-prozent Amin	Spez. Gewicht 25°/4°	Mol-volum cm³	Volumen-kontraktion %	Innere Reibung Centipoise	Oberflächen-spannung dyn/cm	Parachor	$n_D^{25°}$
1	—	1·2110	38·00	0	1·46	39·34	95·1	1·37160
2	6·26	1·2011	41·49	2·17	2·09	38·02	103·0	1·39370
3	12·85	1·1834	45·52	3·29	2·65	38·21	113·2	1·41579
4	20·43	1·1640	50·26	4·14	3·25	38·47	125·2	1·43888
5	27·95	1·1468	55·01	4·71	4·14	38·44	136·7	1·46051
6	37·51	1·1283	61·09	5·27	5·89	38·45	152·2	1·48589
7	47·32	1·1109	67·85	5·00	8·53	38·66	169·2	1·50877
8	84·51	1·0248	95·26	2·49	6·07	36·08	233·5	1·55924
9	100	0·9856	108·64	0	2·94	37·00	267·9	1·56437

Tabelle 6. *m*-Toluidin — Essigsäure.

Nr.	Mol-prozent Amin	Spez. Gewicht 25°/4°	Mol-volum cm³	Volumen-kontrak-tion %	Innere Reibung Centi-poise	Ober-flächen-spannung dyn/cm	Para-chor	$n_D^{25°}$
1	—	1·0525	57·04	0	1·40	29·41	132·9	1·37271
2	5·69	1·0681	58·70	2·12	4·08	29·46	136·8	1·40080
3	11·69	1·0772	60·83	3·55	8·17	30·36	142·8	1·42557
4	18·70	1·0783	63·82	4·30	15·77	31·48	151·2	1·44983
5	25·60	1·0737	67·12	4·46	21·34	32·29	160·0	1·46857
6	34·68	1·0609	71·97	3·96	21·10	32·98	172·4	1·48839
7	44·14	1·0470	77·17	3·31	16·00	33·35	185·4	1·50358
8	55·27	1·0310	83·44	2·48	10·38	33·91	201·3	1·51986
9	67·54	1·0146	90·49	1·53	6·42	34·50	219·3	1·53389
10	82·58	0·9989	99·00	0·65	4·10	35·47	241·6	1·54908
11	100	0·9856	108·64	0	2·94	37·00	267·9	1·56437

Tabelle 7. *m*-Toluidin — Propionsäure.

Nr.	Mol-prozent Amin	Spez. Gewicht 25°/4°	Mol-volum cm³	Volumen-kontrak-tion %	Innere Reibung Centi-poise	Ober-flächen-spannung dyn/cm	Para-chor	$n_D^{25°}$
1	—	0·9889	74·88	0	0·96	27·63	171·1	1·38717
2	7·25	1·0046	76·09	1·60	1·95	27·82	174·8	1·41073
3	14·83	1·0174	77·60	2·87	4·21	27·93	178·4	1·43480
4	21·54	1·0236	79·29	3·48	7·43	28·69	183·5	1·45623
5	31·51	1·0236	82·51	3·52	9·48	29·75	192·7	1·47516
6	40·67	1·0200	85·76	3·22	9·36	30·80	202·1	1·49194
7	50·69	1·0136	89·57	2·63	7·72	31·84	212·7	1·50766
8	61·59	1·0068	93·75	2·01	6·03	32·77	224·3	1·52236
9	73·46	0·9991	98·40	1·28	4·68	34·14	237·8	1·53736
10	85·95	0·9919	103·28	0·60	3·72	35·27	251·7	1·55199
11	100	0·9856	108·64	0	2·94	37·00	267·9	1·56437

Tabelle 8. *m*-Toluidin — Buttersäure.

Nr.	Mol-prozent Amin	Spez. Gewicht 25°/4°	Mol-volum cm³	Volumen-kontrak-tion %	Innere Reibung Centi-poise	Ober-flächen-spannung dyn/cm	Para-chor	$n_D^{25°}$
1	—	0·9545	92·29	0	1·37	27·76	210·8	1·39807
2	8·89	0·9708	92·45	1·39	2·78	26·89	210·5	1·42217
3	17·18	0·9852	92·70	2·51	5·03	27·39	212·1	1·44141
4	26·50	0·9903	94·01	2·70	7·55	28·09	216·0	1·46101
5	36·27	0·9934	95·59	2·68	8·51	28·91	221·7	1·47918
6	45·89	0·9940	97·37	2·43	8·06	29·91	227·7	1·49424
7	56·37	0·9931	99·47	2·01	6·71	30·65	234·1	1·50987
8	66·56	0·9909	101·64	1·48	5·59	32·44	242·6	1·52438
9	77·22	0·9894	103·85	1·01	4·60	33·65	250·1	1·53894
10	87·77	0·9871	106·12	0·39	3·64	37·18	262·0	1·55293
11	100	0·9856	108·64	0	2·94	37·00	267·9	1·56437

Tabelle 9. Anilin—Essigsäure[1]).

Nr.	Mol-prozent Amin	Spez. Gewicht 25°/4°	Mol-volum cm³	Volumen-kontrak-tion %	Innere Reibung Centi-poise	Ober-flächen-spannung dyn/cm	Para-chor	$n_D^{25°}$
1	—	1·0525	57·04	0	1·40	29·41	132·9	1·37271
2	6·46	1·0754	57·80	2·45	4·08	30·26	135·5	1·40237
3	13·54	1·0884	59·26	3·95	9·46	31·81	140·7	1·42907
4	21·10	1·0910	61·41	4·49	15·72	34·13	148·4	1·45293
5	29·04	1·0867	64·07	4·43	17·81	34·73	155·6	1·47251
6	38·40	1·0766	67·55	3·86	14·74	35·85	165·3	1·49213
7	48·59	1·0645	71·47	3·10	11·18	36·82	176·0	1·51033
8	59·19	1·0515	75·68	2·23	7·87	38·02	187·9	1·52744
9	71·32	1·0381	80·52	1·30	5·48	39·02	201·2	1·54429
10	84·68	1·0267	85·71	0·55	4·13	40·22	215·8	1·56204
11	100	1·0176	91·45	0	3·40	42·79	233·9	1·57984

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Molekularvolumen und Volumenkontraktion.

Sämtliche untersuchten binären Systeme ergeben Volumenkontraktionen, die in einigen Fällen 5% erreichen. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Volumenkontraktion von dem Prozentgehalt des Amins in der Mischung darstellen, besitzen ein sehr deutliches Maximum (vgl. Fig. 1 für *o*- und *m*-Toluidin). Die Zusammensetzung der Mischung, bei der das Maximum der Volumenkontraktion liegt, hängt von dem betrachteten System ab, entspricht aber in allen Fällen einem Säureüberschuß. Augenscheinlich kann man die additive Regel zur Berechnung der Molvolumina:

$$V_b = xV_1 + (1-x)V_2 \quad (1)$$

wegen der Kontraktionen nicht anwenden, doch bedienten wir uns einer anderen Interpolationsformel, die recht genaue Ergebnisse lieferte. Diese Formel wurde auf Grund der Beobachtung aufgestellt, daß die Funktion $x^a\ (1-x)$ in Abhängigkeit von x (a ist eine Konstante) ganz ähnlich den gefundenen Kurven für die Volumenkontraktion verläuft. Daher wurde die Volumenkontraktion φ aus der Gleichung

$$\varphi = K \cdot x^a \cdot (1-x) \quad (2)$$

berechnet. Die beiden Konstanten K und a können aus zwei Meßpunkten bestimmt werden. Die nach Formel (2) gewonnenen Werte

[1]) Volumenkontraktion und Zähigkeit des Systems Anilin—Essigsäure wurden von FAUST, Z. physik. Chem. **79** (1912) 97, untersucht. Seine Ergebnisse sind mit den unseren in Übereinstimmung.

für φ stimmen mit den experimentellen Werten besonders in der Gegend des Maximums hinreichend überein. Für Mischungen mit hohem Gehalt an Amin findet man gelegentlich nennenswerte Abweichungen. Berücksichtigt man, daß φ aus

$$\varphi = (V_b - V) / V_b \tag{3}$$

berechnet wird, wobei V_b das aus (1) berechnete Molvolumen, V das experimentell gefundene Volumen bedeutet, so erhält man aus (1), (2) und (3) für das Molvolumen V die Gleichung:

$$V = [x V_1 + (1-x) V_2][1 - K \cdot x^a (1-x)]. \tag{4}$$

Mit Formel (4) lassen sich die Molvolumina aller Mischungen berechnen; in Tabelle 10 sind die Werte für *o*-Toluidin angeführt.

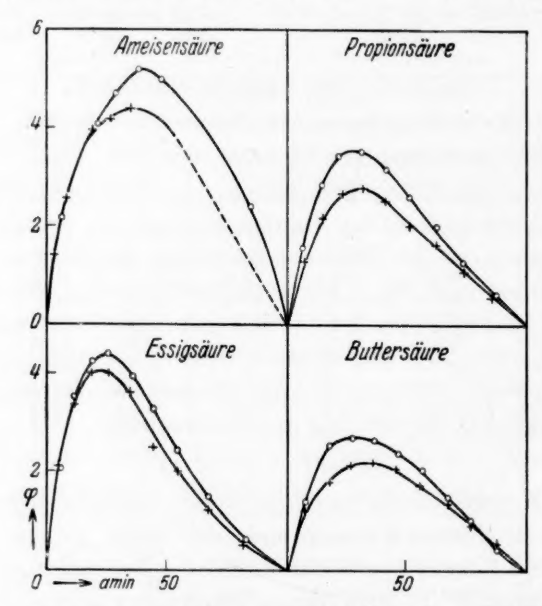


Fig. 1. Volumenkontraktion φ. T*o*-oluidin +. *m*-Toluidin ○.

Tabelle 10.

o-Toluidin—Ameisensäure ($K = 0{\cdot}4195$, $a = 3{\cdot}245$).

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
V_{gefunden}	38·00	40·12	42·54	45·49	49·19	53·72	59·32	107·69
$V_{\text{berechnet}}$	38·00	40·12	42·54	45·49	49·15	53·75	59·84	107·69
ΔV %	0	0	0	0	− 0·08	+ 0·06	+ 0·90	0

Tabelle 10 (Fortsetzung).

o-Toluidin — Essigsäure ($K = 0·46$, $a = 3·6$).

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$V_{gef.}$	57·04	58·60	60·77	63·67	67·29	71·73	77·05	83·24	89·85	98·12	107·69
$V_{ber.}$	57·04	58·63	60·79	63·48	67·29	71·87	77·07	83·79	90·47	98·56	107·69
ΔV %	0	+0·05	+0·03	−0·30	0	+0·20	+0·03	+0·70	+0·70	+0·45	0

o-Toluidin — Propionsäure ($K = 0·216$, $a = 2·32$).

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$V_{gef.}$	74·88	76·25	78·01	80·23	82·87	86·07	89·79	93·54	97·93	102·49	107·69
$V_{ber.}$	74·88	76·24	78·13	80·25	82·87	86·02	89·75	93·77	98·33	102·88	107·69
ΔV %	0	−0·01	+0·15	+0·04	0	−0·06	−0·03	+0·25	+0·40	+0·40	0

o-Toluidin — Buttersäure ($K = 0·15$, $a = 2$).

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$V_{gef.}$	92·29	92·17	93·33	94·33	95·70	97·30	99·27	101·21	103·19	105·29	107·69
$V_{ber.}$	92·29	92·51	93·31	94·32	95·67	97·38	99·33	101·44	103·55	105·65	107·69
ΔV %	0	+0·35	−0·02	−0·01	−0·03	+0·08	+0·06	+0·23	+0·36	+0·36	0

Die Fehler in den Molvolumina der Mischungen von *m*-Toluidin mit Fettsäuren, von Anilin mit Essigsäure, sind von gleicher Größenordnung. Im allgemeinen sind die Fehler für Mischungen mit höherem Amingehalt größer. Für die anderen Mischungen überschreiten die Fehler nur selten 0·2%. In Tabelle 11 sind für die untersuchten Mischungen die Werte von *K* und *a*, die in Formel (4) eingesetzt wurden, angegeben.

Tabelle 11.

Tabelle	Systeme	K	a
1	*o*-Toluidin — Ameisensäure	0·4195	3·245
2	*o*-Toluidin — Essigsäure	0·46	3·60
3	*o*-Toluidin — Propionsäure	0·216	2·32
4	*o*-Toluidin — Buttersäure	0·15	2
5	*m*-Toluidin — Ameisensäure	0·226	1
6	*m*-Toluidin — Essigsäure	0·44	3
7	*m*-Toluidin — Propionsäure	0·29	2·52
8	*m*-Toluidin — Buttersäure	0·23	2·4
9	Anilin — Essigsäure	0·47	3·28

Zähigkeit.

Die Zähigkeit der untersuchten Systeme zeigt Kurven mit einem ausgeprägten Maximum (Fig. 2 und 3). Der Zähigkeitswert im Maximum kann das 6- bis 7fache der Zähigkeit der zäheren Komponente, das 15fache der Zähigkeit der anderen Komponente des Systems sein. Das Maximum ist für die Säuren mit niedrigerem Molekulargewicht ausgeprägter. Nach der Theorie von McLeod[1]) rührt die Änderung

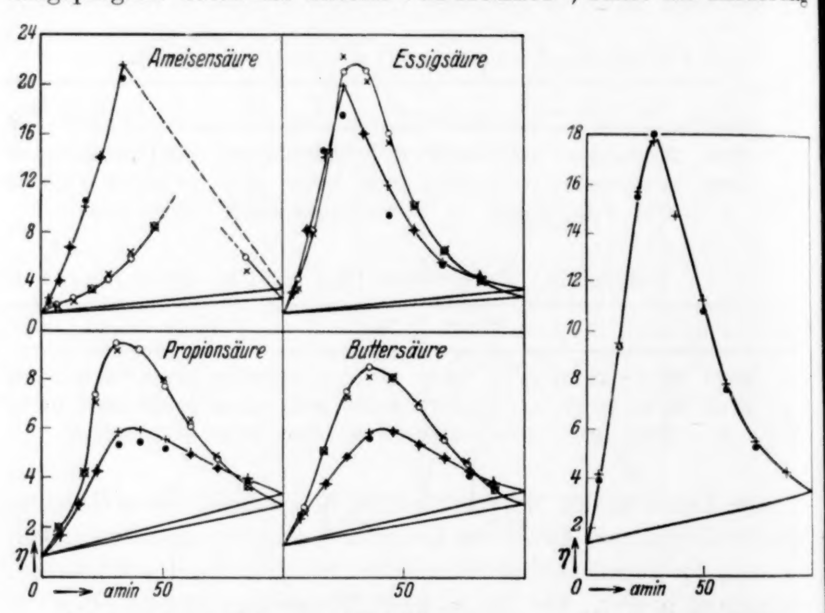


Fig. 2. Innere Reibung. *o*-Toluidin +. *m*-Toluidin ○. Ber. McLeod *o*-Toluidin ●. Ber. McLeod *m*-Toluidin ×.

Fig. 3. Innere Reibung. Anilin—Essigsäure +. Ber. McLeod ●.

der Zähigkeit von der Volumenkontraktion her; wir bestätigten die Theorie, indem wir die Zähigkeiten der Mischungen nach seiner Formel berechneten:

$$\eta = [\eta_1 v + \eta_2 (1 - v)] \left(\frac{0{\cdot}100}{0{\cdot}100 - \varphi}\right)^{A_1 v + A_2 (1 - v)}, \tag{5}$$

hierin sind η_1 und η_2 die Zähigkeiten der reinen Flüssigkeiten, v und $1-v$ die Volumenbruchteile der Bestandteile in der Mischung, 0·100 der willkürlich festgelegte freie Raum, A_1 und A_2 zwei Konstanten.

[1]) a) McLeod, D. B., Trans. Faraday Soc. **19** (1923) 6 und 17. b) Vgl. Hatschek, Viscosität der Flüssigkeiten. Dresden: Steinkopff 1929. S. 146.

die man aus zwei Meßpunkten gewinnt und die von der Natur der Flüssigkeiten abhängen. Daß diese Formel zu recht genauen Ergebnissen führt, kann man aus Fig. 2 oder 3 entnehmen, in denen die Versuchswerte mit den nach Formel (5) berechneten zusammengestellt sind. Wie man leicht aus Tabelle 12 ersieht, sind die Konstanten A_1 und A_2 für alle Systeme mit gleicher Säure oder mit gleichem Amin nicht dieselben. Die Betrachtung der Tabelle 12 lehrt, daß die Werte von A_1 und A_2 einen deutlichen Wechsel in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome aufweisen. Die Säuren mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen größere Exponenten als die mit einer ungeraden Zahl.

Tabelle 12.

Säure	*o*-Toluidin		*m*-Toluidin		Anilin	
	A_1	A_2	A_1	A_2	A_1	A_2
Ameisensäure	2·090	4·390	−0·137	2·170	—	—
Essigsäure	3·207	5·227	2·920	5·920	3·050	4·380
Propionsäure	2·450	3·920	2·882	5·262	—	—
Buttersäure	3·800	4·000	3·235	6·285	—	—

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Mischung, die einem Zähigkeitsmaximum entspricht, ergibt sich eine ähnliche Feststellung wie bei der Volumenkontraktion. Das Maximum liegt nicht bei einer Zusammensetzung, die den aus der thermischen Analyse folgenden Verbindungen entspricht; sondern es ist immer nach höherem Säureanteil hin verschoben. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von anderen Forschern gemacht. Z. B. beobachtete TSAKALATOS[1]) an den Systemen *m*-Kresol—Anilin, *m*-Kresol—*o*-Toluidin eine Verschiebung des Zähigkeitsmaximums zu höherem Kresolanteil und zog daraus den Schluß, daß man im allgemeinen eine Verschiebung nach der zäheren Komponente beobachtet. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den von uns untersuchten Systemen eine Verschiebung nach der weniger zähen Komponente; zieht man dagegen den chemischen Charakter der Komponente in Betracht, so beobachtet man stets eine Verschiebung nach der Seite mit der Säurekomponente. Auch für andere von TSAKALATOS[2]) untersuchte Systeme (Pyridin—Essigsäure, Pyridin—Buttersäure) beobachtet man dieselbe Verschiebung.

---

[1]) TSAKALATOS, Bull. Soc. chim. France (4) **3** (1908) 234. HATSCHEK, loc. cit., S. 141. [2]) TSAKALATOS, loc. cit. HATSCHEK, loc. cit., S. 142.

Man kann die Verschiebung des Maximums deuten, wenn man den Assoziationsgrad der Bestandteile in Betracht zieht; in der Tat besitzen die Bestandteile mit Säurecharakter einen stärkeren Assoziationsgrad als die mit Amincharakter. Der Zähigkeitszuwachs braucht nicht nur von den Verbindungen zwischen den verschiedenen Komponenten sondern kann auch von der Assoziation der Moleküle der gleichen Komponente herrühren. Die Assoziation der Moleküle mit Säurecharakter bestimmt die Verschiebung des Zähigkeitsmaximums nach dieser Komponente hin. Man kann daher folgende Regel aufstellen: Das Zähigkeitsmaximum einer binären Mischung ist nicht nach der zäheren sondern nach der stärker assoziierten Komponente hin verschoben.

Oberflächenspannung, molekulare Oberflächenenergie und Parachor.

Wir haben die gemessenen Oberflächenspannungen mit den nach der additiven Regel von VOLKMANN[1]):

$$\sigma = \sigma_1 x + \sigma_2 (1-x) \tag{6}$$

berechneten verglichen und dabei gefunden, daß für die Systeme Amin—Ameisensäure oder Essigsäure die Abweichungen ebenso oft positiv wie negativ, für die Systeme Amin—Propionsäure oder Buttersäure stets negativ sind. Ferner haben wir die molekularen Oberflächenenergien berechnet, die nach KREMANN und MEINGAST[2]) strenger als die Oberflächenspannungen additiv sind:

$$\sigma \cdot V^{2/3} = \sigma_1 \cdot V_1^{2/3} x + \sigma_2 \cdot V_2^{2/3} (1-x) \tag{7}$$

und in der Tat geringere Abweichungen als für die Oberflächenspannungen gefunden. Da der Parachor eine Größe ist, die strenger als andere physikalisch-chemische Eigenschaften additiv ist, hielten wir es für aussichtsreich, ihn für unsere Mischungen zu berechnen. Wir berechneten den Parachor nach der vereinfachten Gleichung:

$$P = \frac{M}{D} \sigma^{1/4}, \tag{8}$$

worin die Dampfdichten vernachlässigt sind. Dies ist erlaubt, da unsere Messungen bei 25° weit von der kritischen Temperatur der Substanzen entfernt sind. Den so gefundenen Parachor verglichen wir mit dem nach der additiven Regel (9) berechneten:

$$P = P_1 x + P_2 (1-x), \tag{9}$$

1) VOLKMANN, Wied. Ann. **16** (1882) 321. 2) KREMANN und MEINGAST, Mh. Chem. **35** (1914) 1323.

wobei P_1 und P_2 die Parachor der reinen Substanzen, x und $1-x$ den Anteil der Komponenten in der Mischung in Molenbrüchen bedeuten. Wir stellten fest, daß für alle untersuchte Systeme der Parachor kleiner ist als wie es die additive Regel verlangt.

In der Annahme, daß diese Abweichungen von der Volumenkontraktion φ herrührten, versuchten wir eine entsprechende Korrektur in die additiven Formeln für die Oberflächenenergie und den Parachor einzuführen. Für die Oberflächenenergien verwendeten wir die Formel:

$$\sigma \cdot V^{2/3} = [\sigma_1 V_1^{2/3} x + \sigma_2 V_2^{2/3}(1-x)](1-K\varphi) \tag{10}$$

und für die Parachor die Formel:

$$P = [P_1 x + P_2(1-x)](1-K\varphi). \tag{11}$$

Für Systeme mit Ameisen- und Essigsäure bestätigt sich die Formel (10) nicht gut, während sie eine recht gute Berechnung der Oberflächenenergien von Systemen mit Propion- und Buttersäure gestattet, wobei die Fehler nur selten über 1% hinausgehen. Die verwendeten Werte von K (siehe Tabelle 13) sind für die Systeme mit Buttersäure viel größer als für Systeme mit Propionsäure.

Tabelle 13.

Säure	Werte von K	
	o-Toluidin	*m*-Toluidin
Propionsäure	2·8	2·1
Buttersäure	4·6	3·9

Die Anwendung der Formel (10) zeigt, daß in der Tat die Oberflächenenergie von der Volumenkontraktion abhängt, deren Einfluß jedoch durch einen numerischen Faktor korrigiert werden muß; dieser Faktor hängt von der Natur der gemischten Substanzen ab und ist um so größer je mehr Kohlenstoffatome das Säuremolekül enthält.

Dasselbe kann man am Parachor feststellen, den man in ähnlicher Weise aus Formel (11) berechnet. Dabei sind die Fehler im allgemeinen kleiner als 0·5% und gehen niemals über 1% hinaus. In Tabelle 14 sind die K-Werte angegeben, mit denen der Parachor berechnet wurde.

Tabelle 14.

Säure	Werte von K		
	o-Toluidin	m-Toluidin	Anilin
Ameisensäure	0·75	0·96	—
Essigsäure	1·00	1·10	1·00
Propionsäure	1·50	1·37	—
Buttersäure	1·80	1·75	—

Der Wert von K nimmt mit der Zahl der Kohlenstoffatome im betreffenden Säuremolekül zu, während er für Systeme mit gleicher Säure und verschiedenen Aminen fast konstant bleibt. Der Wert von K kleiner als Eins bei Ameisensäure bedeutet, daß die Abweichung des Parachors kleiner ist als wie es aus der Volumenkontraktion folgt; der Wert von K gleich Eins bei der Essigsäure bedeutet, daß die Volumenkontraktion gerade die Abweichung des Parachors erklärt; die K-Werte größer Eins der Systeme mit Propionsäure und Buttersäure (für Propionsäure kleiner als für Buttersäure) bedeuten, daß die Abweichung des Parachors größer ist als wie es aus der Volumenkontraktion folgt.

Will man diesen Einfluß der Volumenkontraktion, der von der in der Mischung enthaltenen Säure abhängt, deuten, so müssen die kapillaren Eigenschaften der Säuren berücksichtigt werden. Die Abweichungen des Parachors und der molekularen Oberflächenenergien in Systemen, die einen in bezug auf die Oberflächenspannung der Mischung aktiven Bestandteil enthalten, rühren nicht nur von der Volumenkontraktion sondern auch von Adsorptionserscheinungen her, bei denen sich der Bruchteil der aktiven Moleküle in der Oberfläche vergrößert. Der Einfluß der Adsorptionserscheinungen ist um so größer je wirksamer die Säure auf die Oberflächenspannung der Mischung ist, und damit wird auch die Korrektion des Einflusses der Volumenkontraktion größer. So beobachtet man wirklich, daß der Wert von K von Ameisensäure zur Buttersäure ganz im Sinn ihrer kapillaren Aktivitäten zunimmt. Diese Feststellungen führen sämtlich zu dem Schluß, daß die Regel von Kremann[1]) über die Abweichungen der Oberflächenenergien (positive Abweichungen bei Verbindungen, negative bei Dissoziationen) nicht immer gelten kann. Z. B. beobachtet man bei den von uns untersuchten Systemen, bei denen zwischen den Komponenten Verbindungen auftreten, nur

[1]) Kremann, Chem. u. Chem. Techn. Vorträge **23** (1917) 261.

positive Abweichungen, wenn sie Ameisensäure (die am wenigsten kapillaraktive Säure) enthalten, im übrigen stets negative Abweichungen, die mit Zunahme der Kapillaraktivität der Fettsäuren anwachsen.

Brechungsindex und Molekularrefraktion.

Bisher ist noch keine gesicherte Beziehung zwischen den Erscheinungen, die beim Mischen zweier Flüssigkeiten auftreten (Verbindung, Dissoziation), und den Abweichungen der Brechungsindices oder von

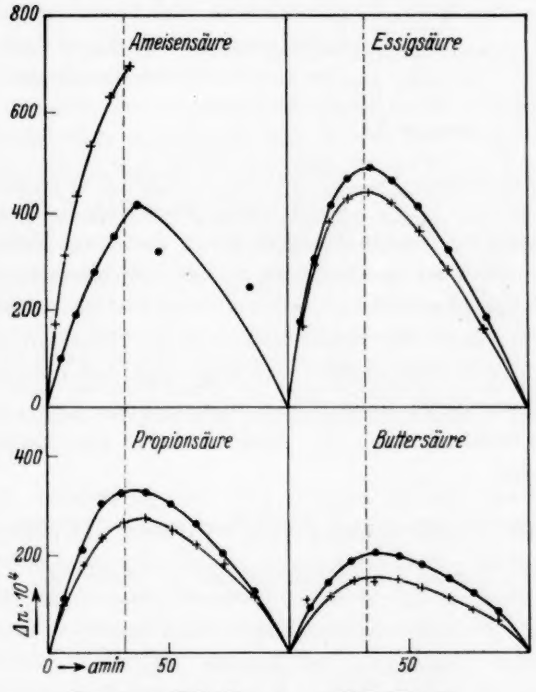


Fig. 4. *o*-Toluidin +. *m*-Toluidin ●.

Funktionen derselben aufgestellt worden. Aus Vorzeichen und Größe der Abweichungen kann man keinen sicheren Schluß ziehen, da man nach Kremann[1]) das Gesetz für ideale Mischungen nicht genau kennt.

Für Mischungen, in denen sich Verbindungen bilden, scheint nach Zawidski[2]) die Änderung der Brechungsindices charakteristischer als die Änderung der Molrefraktionen zu sein.

---

[1]) Kremann, loc. cit., S. 200. [2]) Zawidski, Z. physik. Chem. **35** (1900) 129, spez. S. 195.

Kürzlich haben PUSCHIN und MATAVULJ[1]) gezeigt, daß der Unterschied Δn zwischen gemessenem und nach der additiven Regel berechneten Brechungsindex für das Molekülverhältnis, in dem sich die Komponenten verbinden, durch ein Maximum geht. Um diese Aussage zu prüfen, haben wir die Brechungsindices nach:

$$n = n_1 x + n_2 (1 - x) \quad (12)$$

berechnet und die Unterschiede zwischen gefundenem und berechnetem Brechungsindex ermittelt. In Fig. 4 und 5 findet man Δn als Funktion der Aminkonzentration der Mischung.

Fig. 5. Anilin—Essigsäure +.

Das Maximum von Δn liegt für alle untersuchten Systeme beim gleichen Aminanteil (0·33 bis 0·35), d. h. es entspricht einer Mischung aus einem Molekül Amin und zwei Molekülen Säure. Um dies deutlich zu machen, ist an der betreffenden Abszisse ein punktiertes Lot gezeichnet.

Berechnet man die Molrefraktionen der Mischungen, so findet man, daß sie sich fast additiv verhalten und daß die Abweichungen im allgemeinen nicht über 0·5% hinausgehen; dies zeigt, daß die Volumenkontraktion auch die Abweichungen der Brechungsindices erklären kann.

[1]) PUSCHIN und MATAVULJ, Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 290; **161** (1932) 341.

Bukarest, Institut für Agrikulturchemie der Universität.

Über die Potentiale von Quecksilberelektroden in fremdionigen Lösungen.

Von

T. Erdey-Grúz und P. Szarvas.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 7. 36.)

Es werden die Potentiale von ruhenden und langsam tropfenden Quecksilberelektroden in quecksilberionenfreien, fremdionigen Lösungen untersucht. Das Potential der ruhenden Quecksilberelektroden wird durch die Adsorption der in der Lösung vorhandenen Anionen bestimmt. Je mehr kapillaraktiv das Anion ist, um so negativer und um so besser definiert sind die Potentiale. Das Potential der Quecksilberelektrode ändert sich in den fremdionigen Lösungen in erster Annäherung linear mit dem Logarithmus der Konzentration des Anions, was mit der Annahme in Einklang steht, daß für die Ionenadsorption an der Quecksilberoberfläche die Freundlichsche Adsorptionsisotherme näherungsweise gültig ist.

Die tropfende Elektrode nimmt in den sauerstofffreien fremdionigen Lösungen schon bei kleiner Geschwindigkeit der Oberflächenvergrößerung des Quecksilbers das dem Nullpunkt der Oberflächenladung entsprechende Potential an. Diese Erscheinung läßt sich ebenfalls durch die Ionenadsorption, ohne Heranziehen der potentialbestimmenden Mitwirkung hypothetischer, irreal kleiner Quecksilberionenkonzentrationen, erklären.

Seit der Aufstellung der osmotischen Theorie der Elektrodenpotentiale wurde die Frage, welche Vorgänge das Potential in einer eigenionenfreien Lösung bedingen, öfters behandelt. Nach der Nernstschen Formel ergibt sich bekanntlich unter diesen Bedingungen das Potential $-\infty$, während man experimentell mehr oder minder definierte endliche Potentiale beobachtet. Nernst[1]) selbst war der Meinung, daß diese Potentiale durch zufällig, etwa unter Mitwirkung des gelösten Sauerstoffes, in Lösung gegangene Ionen des Elektrodenmetalles bestimmt sind. Neuere Untersuchungen von Schmid, Vögele und Winkelmann[2]) an Kupfer, Silber und Bleielektroden haben gezeigt, daß die Anionen der Lösung von wesentlichem Einfluß auf das Potential in eigenionenfreien bzw. eigenionenarmen Lösungen sind. Zur Erklärung dieser Erscheinung wird die Hypothese der Halbionenreaktionen herangezogen. Die Beeinflussung des Potentials

[1]) Nernst, W., Theoretische Chemie. 8. bis 10. Aufl. S. 840. [2]) Schmid, A., Vögele, P. und Winkelmann, W., Helv. chim. Acta 15 (1932) 1393; 16 (1933) 399.

der Gold- und Silberelektrode durch $AgNO_3$- und $Cu(NO_3)_2$-Lösungen führen ESSIN und LOZMANOWA bzw. ESSIN und BEKLEMYSCHEWA[1]) auf die Adsorption von Silber- und Kupferionen auf der Goldoberfläche zurück.

Nicht nur in eigenionenfreien, sondern auch in eigenionenarmen Lösungen besteht oft die Ursache des beobachteten Potentials betreffend Zweifel. Neuerdings haben besonders ANDAUER und LANGE[2]) nachdrücklich betont, daß die Konzentration des potentialbestimmenden Bestandteiles eine gewisse untere Grenze, die sie bei etwa 10^{-8} Mol/l vermuten[3]), überschreiten muß, um gut definierte Potentiale verursachen zu können. Ist bei gut definiertem Potential die Konzentration der Eigenionen kleiner als jene untere Grenze, so muß ein anderer potentialbestimmender Vorgang vorhanden sein.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Potentialbildung an Quecksilberelektroden in quecksilberionenfreien fremdionigen Lösungen untersucht, und festzustellen versucht, welche Vorgänge unter diesen Bedingungen das Potential der Elektrode bestimmen. Als Elektrodenmetall haben wir Quecksilber gewählt, einerseits weil es genügend edel ist, um verhältnismäßig leicht die Herstellung praktisch eigenionenfreier Lösungen zu ermöglichen, andererseits weil die Oberfläche dieses flüssigen Metalles leicht in gut definiertem reproduzierbarem Zustande zu erhalten ist.

Die Versuchsanordnung.

Die Aufgabe der Versuche war nach dem oben Gesagten die Ermittlung der Potentiale von Quecksilberelektroden in verschiedenen fremdionigen Lösungen. Es wurden sowohl stehende als auch zwecks Erneuerung der Oberfläche langsam tropfende („overflowing") Elektroden untersucht. Um ein Inlösunggehen des Quecksilbers zu verhindern, hatten wir mit sauerstofffreien Lösungen zu arbeiten.

Die aus Fig. 1 zu ersehende Versuchsanordnung besteht vollständig aus Glas. Der Hauptteil derselben ist das Elektrodengefäß *e* mit einer eingeschmolzenen

---

[1]) ESSIN, O. und LOZMANOWA, M., Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 209. ESSIN, O. und BEKLEMYSCHEWA, T., J. physic. Chem. **39** (1935) 372. [2]) ANDAUER, M. und LANGE, E., Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 247. [3]) Diese untere Grenze liegt aber nach den Untersuchungen von SCHMID, VÖGELE und WINKELMANN (loc. cit.) sowie nach den ausgedehnten demnächst zu veröffentlichenden Untersuchungen von T. ERDEY-GRUZ und L. ERDEY bedeutend höher (etwa bei 10^{-5} bis 10^{-6} Mol/l).

Platinelektrode *f*. Das mit einem Hahn verschließbare Heberrohr *g* dient zur Verbindung mit der Kalomelelektrode. In dieses Gefäß taucht die dickwandige Kapillare *h* mit nach oben gebogenem Ende, durch welche das Quecksilber aus dem Kolben *m* in die in *e* sich befindende Lösung tropft (im weiteren „obere Elektrode" genannt). Diese Elektrode hat also dieselbe Bauart die man bei der Messung der

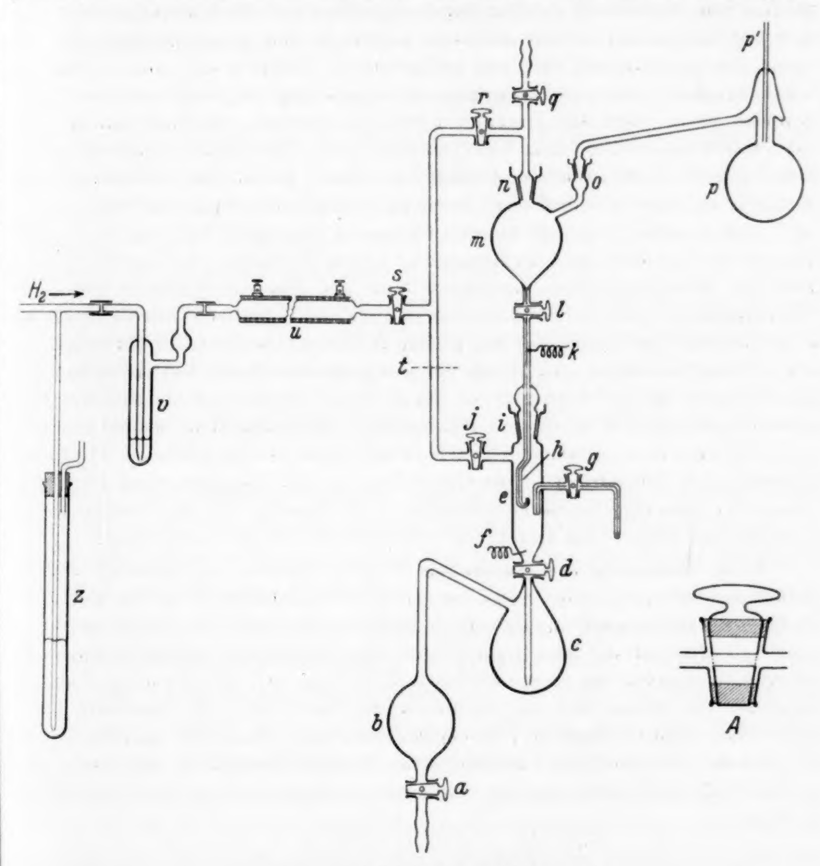


Fig. 1. Die Versuchsanordnung.

Potentiale von Amalgamelektroden anzuwenden pflegt („overflowing elektrode"). Das abtropfende Quecksilber sammelt sich im unteren Teil von *e* an und dient zur Messung des Potentials des ruhenden Quecksilbers (im weiteren „untere ruhende Elektrode" genannt).

Zu Beginn des Versuches, nach dem die nötige Menge Quecksilber in den Destillierkolben *p* eingegossen und bei *p'* abgeschmolzen wurde, wird bei geöffneten Hähnen *a, d, g, j, s, r, l,* und bei geschlossenem *q* ein kräftiger Wasserstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Der Wasserstoff wurde im elektrischen Ofen *u* durch

Platinasbest vom Sauerstoff befreit. Eine Berührung des Quecksilbers bzw. der Lösung mit Hahnfett wurde vermieden, indem die Schliffe *i*, *n*, *o*, mit Quecksilber gedichtet, die Hähne *a*, *d*, *g*, *l* nur an den Rändern gefettet waren (siehe Fig. 1 *A*). Nachdem so der größte Teil des Sauerstoffes verdrängt war, wurden die Hähne *a*, *g*, *s* geschlossen (infolgedessen entwich der Wasserstoff durch das mit Quecksilber gefüllte Sicherheitsventil *z*). Nun wurde *q* geöffnet und die Apparatur mittels der hier angeschlossenen Rotationsölpumpe evakuiert. Um das Eindringen der Luft durch die geschlossenen aber nur halbgefetteten Hähne *a* und *g* zu verhindern, wurde das Rohr unter *a* in die zu untersuchende Lösung, dasjenige unter *g* in Quecksilber getaucht. Nach dem Evakuieren wird *q* geschlossen, *s* geöffnet und die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt. Das Evakuieren und Füllen wurde mehrmals wiederholt. Zuletzt wurde nach dem Evakuieren Hahn *d* geschlossen, *s* und *a* geöffnet, wodurch die unter *a* befindliche Lösung in *c* gesogen wurde, bis letzteres etwa zu drei Viertel gefüllt war. Gleichzeitig füllte sich der obere Teil mit Wasserstoff. Nun wurde *d* geöffnet, und die Lösung in *c* zwecks Befreiung vom Sauerstoff mehrmals im Wasserstoffstrom aufgekocht und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Währenddessen wurde bei geschlossenen Hähnen *r* und *l* der obere Teil der Apparatur evakuiert und das Quecksilber von *p* nach *m* hinüberdestilliert. In der ersten Zeit der Destillation dringt zwar durch den halbgefetteten Hahn *l* etwas Wasserstoff in den oberen Teil der Apparatur, so daß die ersten Tropfen des Quecksilbers unter einem Druck von 0·6 bis 0·8 mm *Hg* destilliert werden müßten. Sobald sich aber einige Tropfen in *m* gesammelt hatten, wurde nach vorübergehendem Füllen von *m* und *p* mit Wasserstoff etwas Quecksilber in die Kapillare unter *l* gelassen. Dadurch wurde ein luftdichtes Schließen von *l* erreicht, und die Destillation des Quecksilbers unter einem Druck von 0·05 bis 0·06 mm *Hg* vorgenommen.

Nach Beendigung der Destillation wurde *q* geschlossen, *r* geöffnet und die Kapillare *h* vollständig mit Quecksilber gefüllt. Die Lösung in *c* ließ man im Wasserstoffstrom erkalten und sog die nötige Menge in das Gefäß *e*. Das Heberrohr *g* wurde ebenfalls mit der Lösung gefüllt und bei geschlossenem halbgefettetem Hahn unter Zwischenschaltung einer gesättigten *KCl*-Lösung mit einer 0·1 norm. Kalomelelektrode verbunden. Um ein Eindringen des Sauerstoffes zu vermeiden, wurde hinter dem Platin-Asbestofen jede Gummiverbindung vermieden, und die Lösung in *g* öfters erneuert. Nach Beendigung des Versuches wurde die Apparatur bei *t* in zwei Teile geschnitten, und vor dem neuen Versuch mit Salpetersäure gründlich gereinigt.

Das Potential der tropfenden und stehenden Quecksilberelektrode gegen die Kalomelelektrode wurde in der bekannten POGGENDORFF-schen Kompensationsschaltung, unter Benutzung eines DOLEZALEK-schen Binantenelektrometers als Nullinstrument, gemessen. Die Ablesegenauigkeit betrug bei 2·5 m Skalenentfernung etwa 3 mm pro Millivolt. Bei allen Versuchen wurde zuerst die obere (Kapillar-) Elektrode ruhend, dann tropfend bei verschiedenen Tropfgeschwindigkeiten gemessen. Nach Abstellen des Tropfens wurde das Potential sowohl der oberen als der unteren Elektrode längere Zeit beobachtet.

Die Konzentration der Lösungen, die aus den reinsten erhältlichen Substanzen mit doppelt destilliertem Wasser hergestellt waren, wurde nach Beendigung der Versuche titrimetrisch bestimmt. Das Quecksilber wurde durch längeres Waschen mit saurer $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung und Destillation im Vakuum gereinigt. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Die Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der in verschiedenen Elektrolytlösungen ausgeführten Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die 1. Spalte zeigt die Nummer des Versuches, die 2. den Fremdelektrolyten, die 3. dessen Konzentration. Die 4. Spalte enthält die mittlere Ionenaktivität der Lösung, berechnet nach $a_{\pm} = f c_x \{\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}\}^{1/\nu}$, wo ν_+ bzw. ν_- die Zahl der aus einem Molekül entstandenen Kationen bzw. Anionen, $\nu = \nu_+ + \nu_-$ und f den mittleren Aktivitätskoeffizienten bedeutet[1]). Die 5. bis 7. Spalte gibt die EMK folgender Kette an:

$$Hg \,\Big|\, \underset{c_x}{MeX} \,\Big|\, \underset{\text{ges.}}{KCl} \,\Big|\, \underset{0{\cdot}1\ \text{norm.}}{KCl,} \quad Hg_2Cl_2 \,\Big|\, Hg$$

wo MeX den Fremdelektrolyten, die an erster Stelle stehende Elektrode in der 5. Spalte die untere ruhende Quecksilberelektrode, in der 6. die obere ruhende und in der 7. Spalte die obere Elektrode während des Tropfens bedeutet.

Die Konstanz und Reproduzierbarkeit der Potentiale der ruhenden Quecksilberelektroden hängt in großem Maße von der Art des in Lösung anwesenden Elektrolyten ab. Je mehr kapillaraktiv das Anion der Lösung ist, um so besser definiert sind die Potentiale. Während die Potentiale in den Lösungen des kapillarinaktiven Na_2SO_4 auf 0·1 bis 0·2 Volt, in denen der wenig kapillaraktiven $NaNO_3$, $NaClO_4$, $NaCl$, $NaSO_3C_6H_5$ auf einige Zentivolt unsicher sind, verursachen die kapillaraktiven Bromid-, Jodid-, Cyanid- und Sulfidionen ein auf einige Millivolt gut definiertes Potential. In den konzentriertesten Lösungen stellt sich dieses Potential in einigen Minuten ein, in 0·001 norm. Lösung dauert aber die Einstellung etwa 24 Stunden.

Das Potential der tropfenden Elektrode ist im allgemeinen von dem der ruhenden verschieden und hängt bei sehr langsamer Ge-

[1]) Siehe Falkenhagen, H., Elektrolyte. Leipzig 1932. S. 53. Die Werte der Aktivitätskoeffizienten sind aus den Landolt-Börnstein-Rothschen Tabellen entnommen: II. Erg.-Bd. 2 (1931) 1113.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Elektrolyt	c_x gMol/l	a_+	Untere ruhende Elektrode Volt	Obere ruhende Elektrode Volt	Obere tropfende Elektrode Volt
29	Na_2SO_4	1·01	0·420	— 0·0$_9$	— 0·0$_4$	— 0·502
26		0·557	0·289	— 0·2$_6$	— 0·0$_7$	— 0·519
27		0·057	0·054	— 0·1$_3$	+ 0·0$_1$	— 0·518
28		0·0066	0·0082	— 0·1$_3$	— 0·0$_1$	— 0·519
38	$NaClO_4$	1·08	0·594	— 0·10	— 0·11	— 0·583
41		0·11	0·084 [1]	— 0·06	— 0·01	— 0·551
40		0·010	0·0090	— 0·07	— 0·06	— 0·529
17	$NaCl$	4·50	3·56	— 0·166	— 0·165	— 0·658
3		1·18	0·791	— 0·18	— 0·22	— 0·610
5		0·134	0·103	— 0·06	— 0·07	— 0·555
6		0·012	0·011	— 0·1$_6$	— 0·1$_7$	— 0·535
25	$NaNO_3$	3·78	1·47	— 0·1$_2$	— 0·0$_1$	— 0·641
22		1·38	0·718	— 0·1$_2$	— 0·0$_6$	— 0·612
23		0·13	0·096	— 0·1$_4$	— 0·0$_8$	— 0·572
24		0·013	0·012	— 0·1$_3$	— 0·1$_3$	— 0·550
32	$NaSO_3$	0·88		— 0·2$_0$	— 0·1$_5$	— 0·660
30	$\cdot C_6H_5$	0·10	— [2]	— 0·3$_5$	— 0·3$_3$	— 0·666
31		0·010		— 0·1$_9$	— 0·1$_0$	— 0·619
16	$NaBr$	4·86	4·71	— 0·360	— 0·361	— 0·740
13		0·853	0·614	— 0·285	— 0·285	— 0·681
14		0·086	0·069	— 0·196	— 0·203	— 0·618
15		0·0092	0·0083	— 0·15$_8$	— 0·14$_6$	— 0·569
81		0·0010	0·00094	— 0·09$_7$	— 0·10$_6$	— 0·557
69	$KCNS$	1·05	0·583	— 0·56	— 0·62	— 0·770
70		0·109	0·084	— 0·212	— 0·212	— 0·683
71		0·011	0·010	— 0·69?	— 0·69?	— 0·636
21	NaJ	4·59	3·53	— 0·621	— 0·624	— 0·944
18		1·09	0·796	— 0·550	— 0·548	— 0·875
19		0·118	0·092	— 0·444	— 0·445	— 0·784
20		0·012	0·011	— 0·358	— 0·351	— 0·713
80		0·0012	0·0011	— 0·28$_3$	— 0·25$_9$	— 0·656
53	$NaCN$	0·954	0·587	— 0·875	— 0·878	— 0·837
82	KCN [3]	3·80	2·34	— 0·947	— 0·957	— 0·916
50		0·950	0·584	— 0·876	— 0·876	— 0·841
51		0·098	0·074	— 0·784	— 0·784	— 0·736
52		0·0099	0·0089	— 0·737	— 0·740	— 0·635

[1]) Berechnet mit dem Aktivitätskoeffizienten des $NaClO_3$. [2]) Aktivitätskoeffizient unbekannt. [3]) Die Lösungen des $NaCN$, KCN und Na_2S wurden nicht gekocht, sondern nur durch 6 bis 8 Stunden langes Durchperlen eines kräftigen Wasserstoffstromes von Sauerstoff befreit.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Elektrolyt	c_x gMol/l	$a_\pm$	Untere ruhende Elektrode Volt	Obere ruhende Elektrode Volt	Obere tropfende Elektrode Volt
83	Na_2S[1]	1·41		− 1·198	− 1·200	− 1·182
47		0·514	—[2]	− 1·131	− 1·130	− 1·124
48		0·057		− 1·018	− 1·020	− 0·979
49		0·0061		− 0·913	− 0·913	− 0·887
36	NaJ $NaCl$	0·12 1·1	—	− 0·451	− 0·457	− 0·798
37	NaJ $NaCl$	0·012 1·1	—	− 0·318	− 0·322	− 0·706

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Elektrolyt	c_x gMol/l	$a_\pm$	Untere ruhende Elektrode Volt	Obere ruhende Elektrode Volt	Obere tropfende Elektrode Volt
7	HCl	1·18	0·968	− 0·122	− 0·122	− 0·618
8		0·122	0·0964	− 0·045	− 0·040	− 0·554
9		0·0134	0·0119	+ 0·010	+ 0·013	− 0·533
84	H_2SO_4	0·57	0·172	+ 0·11	+ 0·09	− 0·536
64	$CaCl_2$	0·505	0·585	− 0·11$_5$	− 0·11$_7$	− 0·606
65		0·060	0·051	− 0·04$_8$	− 0·05$_0$	− 0·550
43	$Ba(ClO_4)_2$	0·05	—	− 0·1$_0$	− 0·1$_4$	− 0·555
74	$Zn(NO_3)_2$	0·050	0·045	− 0·0$_3$	− 0·0$_3$	− 0·560
62	CdJ_2	0·585	0·0279	− 0·375	− 0·374	− 0·567
63		0·0055	0·0045	− 0·338	− 0·337	− 0·621
73	$TlNO_3$	0·12	0·077	− 0·25	− 0·27	− 0·314
75	$Pb(NO_3)_2$	0·050	0·036	− 0·2$_2$	− 0·1$_0$	− 0·37

schwindigkeit der Oberflächenbildung des Quecksilbers, d. h. also langsame Tropfgeschwindigkeit von letzterer ab. Das Potential wird mit wachsender Tropfgeschwindigkeit negativer, erreicht aber schon bei einer Geschwindigkeit von 5 bis 6 Tropfen/Sek. einen Grenzwert, der bei einer weiteren Erhöhung der Tropfgeschwindigkeit nicht mehr geändert wird. In den Tabellen sind diese Grenzwerte eingetragen. Diese sind in allen Lösungen auf einige Millivolt gut definiert. Es soll hervorgehoben werden, daß bei der oben erwähnten Tropf-

[1]) Siehe Anm. 3, S. 282. [2]) Siehe Anm. 2, S. 282.

geschwindigkeit die Geschwindigkeit der Oberflächenbildung größenordnungsmäßig kleiner ist als bei der gewöhnlichen PASCHENschen Tropfelektrode, bei der ja ein Quecksilberstrahl bei der Berührung mit der Lösung in feine Tropfen zerfällt.

Nach dem Abstellen des Tropfens ändert sich das Potential der oberen Elektrode anfangs rasch, später langsamer mit der Zeit, und nähert sich asymptotisch dem Potential der unteren stehenden Elektrode, wie aus einigen Beispielen, die in Fig. 2 wiedergegeben sind, zu ersehen ist.

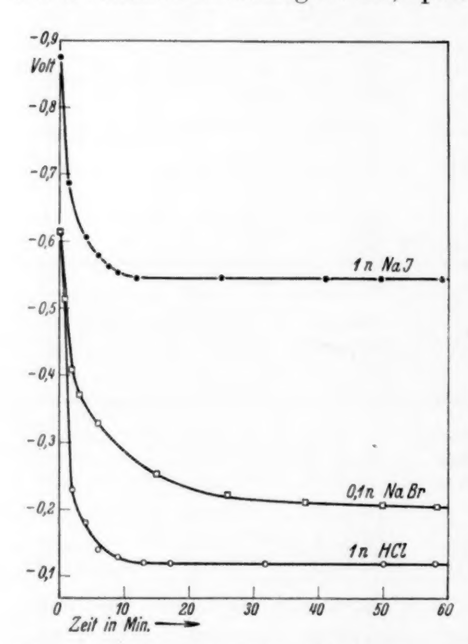


Fig. 2. Änderung des Potentials der oberen Elektrode (bezogen auf die 0·1 norm. Kalomelelektrode) nach Abstellen des Tropfens.

Im allgemeinen wird das Potential sowohl der ruhenden als auch der tropfenden Elektrode in den Lösungen eines gegebenen Elektrolytes mit wachsender Konzentration negativer. Eine Ausnahme bildet das kapillarinaktive Na_2SO_4, in dessen Lösungen das Potential innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist. Bei gleicher Konzentration sind die Potentiale beider Elektroden um so negativer, je mehr kapillaraktiv das Anion ist. Die Änderung des Potentials mit der Ionenaktivität der Lösung ist in den Fig. 3 und 4 graphisch dargestellt.

Die Kationen haben, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, viel weniger Einfluß auf das Potential des Quecksilbers als die Anionen. Die untersuchten Leichtmetalle haben (wenn man Lösungen von gleicher Ionenaktivität vergleicht) überhaupt keinen merklichen Einfluß, von den Schwermetallen verändern Thallium und Blei das Potential der Tropfelektrode um etwa 0·2 Volt. Das Wasserstoffion hat auch einen gewissen Einfluß auf das Potential, indem die Werte in $NaCl$- und HCl- bzw. in Na_2SO_4- und H_2SO_4-Lösungen nicht ganz zusammenfallen. Auffallend ist es, daß die Potentiale in HCl besser reproduzierbar sind als in $NaCl$.

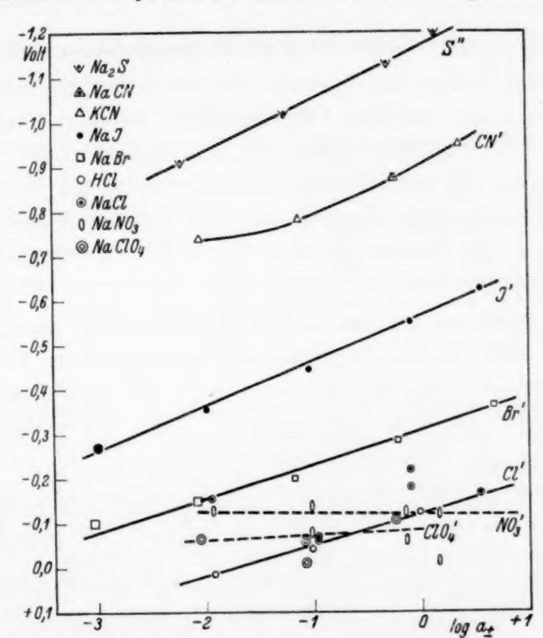


Fig. 3. **Abhängigkeit des Potentials der ruhenden Elektrode (bezogen auf die 0'1 norm. Kalomelelektrode) von der mittleren Ionenaktivität der Lösung.**

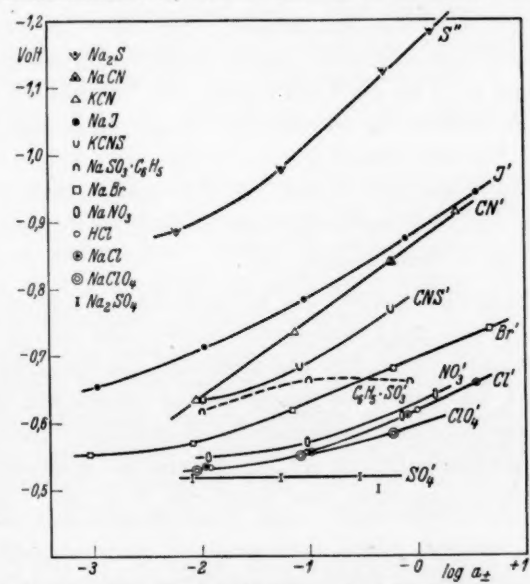


Fig. 4. **Die Abhängigkeit des Potentials der tropfenden Elektrode von der mittleren Ionenaktivität der Lösung.**

Besprechung der Ergebnisse.

Die erste Frage, die bei der Deutung der Ergebnisse geklärt werden muß, ist: welcher Vorgang bzw. welcher Bestandteil der Lösung als potentialbestimmend bei den vorliegenden Versuchen zu betrachten ist. Als potentialbestimmende Vorgänge können 1. eventuell trotz der größten Sorgfalt doch in Lösung gegangene Quecksilberionen, 2. der gelöste Wasserstoff, 3. die Anionen der Lösung in Betracht kommen.

Es ist leicht zu zeigen, daß Quecksilberionen in einer zur Beeinflussung des Elektrodenpotentials hinreichenden Konzentration nicht zugegen sein können. So hat z. B. in der von Sauerstoff in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise befreiten 0·85 norm. $NaBr$-Lösung die ruhende Quecksilberelektrode ein gut definiertes Potential von $-0{\cdot}285$ Volt (gegen die 0·1 norm. Kalomelelektrode). Nähme man an, daß dieses Potential durch die in der Lösung vorhandenen Quecksilberionen bestimmt ist, so würde sich ihre Konzentration nach der Nernstschen Formel zu 10^{-25} Mol/l berechnen. Nun ist es vollkommen sicher, daß Konzentrationen von dieser Größenordnung keine reale Bedeutung haben und überhaupt keinen Einfluß auf das Potential ausüben können. Nach den vorliegenden Untersuchungen[1]) scheint festzustehen, daß die Nernstsche Formel nur bis zu einer Konzentration des potentialbestimmenden Bestandteiles von etwa 10^{-5} bis 10^{-6} Mol/l gültig ist. Unterhalb dieser Konzentration beeinflussen die betreffenden Bestandteile das Potential in einer von der Nernstschen Formel abweichenden Weise[2]) (und zwar ändert sich das Potential stärker mit der Konzentration als es der Nernstschen Formel entspricht), aber bei Konzentrationen von 10^{-7} bis 10^{-8} hört jede Beeinflussung auf.

Daß die Quecksilberionen der Versuchslösungen tatsächlich keine Rolle spielen können, geht auch daraus hervor, daß bei den mit reinem Wasser angesetzten Versuchen das Potential der ruhenden Elektrode zwischen $-0{\cdot}1$ bis $-0{\cdot}7$ Volt unregelmäßig schwankte, ein Zeichen dafür, daß keine potentialbestimmenden Bestandteile vorhanden sind. Auch in den kapillarinaktiven Na_2SO_4-Lösungen ist das Potential auf einige Zehntelvolt unsicher, was nicht der Fall sein könnte, wenn

---

[1]) Andauer, M. und Lange, E., loc. cit. Schmid, A., Vögele, P. und Winkelmann, W., loc. cit., und die nachfolgende Arbeit von Erdey-Grúz, T. und Vázsonyi-Zilahy, A. [2]) Erdey-Grúz, T. und Vázsonyi-Zilahy, A., loc. cit.

zur Potentialbestimmung genügende Quecksilberionen durch Oxydation in Lösung gingen.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Elektrolyt	c_x gMol/l	a_+	Untere ruhende Elektrode Volt	Obere ruhende Elektrode Volt	Obere tropfende Elektrode Volt
45	$NaClO_4$	0·11	0·084	– 0·08	– 0·06	– 0·557
44	$NaCl$	0·13	0·10	– 0·06	– 0·05	– 0·555
46	NaJ	0·12	0·094	– 0·441	– 0·440	– 0·785

Es kann also mit Sicherheit behauptet werden, daß durch das in dem experimentellen Teil beschriebenen Verfahren die Versuchslösungen so weit vom Sauerstoff befreit waren, daß die eventuell noch vorhandenen Sauerstoffspuren das Quecksilber nicht mehr merklich zu oxydieren vermochten.

Die zweite Möglichkeit, daß nämlich Wasserstoff als potentialbestimmender Bestandteil zu betrachten ist, ließ sich auch leicht experimentell ausschließen. Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche mit Stickstoff statt Wasserstoff ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3 zusammengestellt sind. Wie man sieht, stimmen die Ergebnisse in den stickstoffhaltigen Lösungen vollkommen mit denjenigen in den wasserstoffhaltigen Lösungen überein, ein sicheres Zeichen dafür, daß der Wasserstoff nicht potentialbestimmend mitwirkt.

Wir müssen also die Anionen der Lösung als potentialbestimmend betrachten. Die Anionen können natürlich kein Verteilungspotential verursachen, so daß die beobachteten Potentiale durch die Adsorption der Anionen an der Quecksilberoberfläche bestimmt sind. Von dem Zustandekommen dieses Adsorptionspotentials können wir uns etwa folgende Vorstellung bilden: Die Anionen werden an der Quecksilberoberfläche durch die rein chemischen Adsorptionskräfte adsorbiert. Infolge ihrer negativen Ladung wirken sie influenzierend auf das Quecksilber. Die positive Ladung wird an die Oberfläche herangezogen (durch diese Ladung wird bekanntlich die Bildkraft verursacht), die negative Ladung wird abgestoßen und wird letzten Endes im Elektrometer gemessen. Je mehr Anionen pro Flächeneinheit der Quecksilberoberfläche adsorbiert werden, um so größer ist der Potentialsprung in der durch die adsorbierten Anionen und den

dazugehörigen Gegenionen gebildeten Doppelschicht, und ein um so negativeres Potential zeigt auch das Elektrometer an.

Die Vorgänge an der tropfenden Elektrode sind auch leicht zu verstehen. Jeder Tropfen entfernt mit den an dessen Oberfläche adsorbierten Anionen einen Teil der influenzierten positiven Ladung und läßt einen Überschuß von negativer Ladung im Quecksilber bzw. im angeschlossenen Leitersystem zurück. Durch das Tropfen enthält also die Elektrode eine negative Ladung, ähnlich wie bei der kathodischen Polarisation. Durch die negative Aufladung des ganzen Quecksilbers gegenüber der Lösung wird die Adsorption der negativen Ionen vermindert und dadurch nimmt auch der als frei zu betrachtende Teil der positiven Oberflächenladung des Quecksilbers ab. Die Anhäufung der negativen Ladung im Quecksilber schreitet so lange fort, bis die Oberflächenladung Null geworden ist. In diesem Zustande führen die Tropfen keine Ladung mehr vom Quecksilber ab, die Elektrode nimmt infolge des Tropfens ein gut definiertes konstantes Potential an, das dem Nullpunkt der Oberflächenladung entspricht. Diese Überlegungen gelten für eine vollkommen isolierte Elektrode. Besteht dagegen eine Möglichkeit zum Ladungsverlust, entweder wegen Isolationsfehler des Quecksilbers bzw. der angeschlossenen Leitungen, oder infolge der Möglichkeit des Ionenübertrittes zwischen Lösung und Quecksilber, so wird es von den bestehenden äußeren Verhältnissen abhängen, ob das der Oberflächenladung Null entsprechende Potential sich einstellt oder nicht. Zur Erreichung von letzterem muß eben die Tropfgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit der Oberflächenvergrößerung genügend groß sein, um die abgeleitete Ladung dauernd zu ergänzen und das Potential der Elektrode konstant auf dem dem Nullpunkt der Ladung entsprechenden Wert zu halten. Ist z. B. der pro Zeiteinheit eintretende Ladungsaustausch zwischen Quecksilber und Lösung verhältnismäßig groß, was in quecksilberionenhaltigen Lösungen der Fall ist, so wird obengenanntes Potential nur bei großen Tropfgeschwindigkeiten erreicht bzw. in konzentrierteren Lösungen überhaupt nicht erreicht.

Daraus erklärt sich, daß bei der gewöhnlichen Paschenschen Tropfelektrode, mit der man in verdünnten Quecksilbersalzlösungen (bzw. in sauerstoffhaltigen Lösungen) arbeitet, das dem Nullpunkt der Ladung entsprechende Potential nur bei sehr großer Geschwindigkeit der Oberflächenvergrößerung des Quecksilbers zu erreichen ist. Bei unseren Versuchen dagegen, in quecksilberionenfreien Lösungen

reicht eine größenordnungsmäßig kleinere Geschwindigkeit aus, um dasselbe Potential hervorzurufen. Wir sehen zugleich, daß das Potential der Tropfelektrode, in Übereinstimmung mit den Überlegungen von ANDAUER und LANGE[1]), ohne die Mitwirkung der Quecksilberionen zustande kommt, letztere spielen, wenn sie zugegen sind, nur die Rolle eines Depolarisators.

Tabelle 4.

Maximum der Elektrokapillarkurve			Eigene Messungen		
Elektrolyt	c_x gMol/l	φ_{max} [2]) Volt	Elektrolyt	c_x gMol/l	tropfende Elektrode Volt
$NaClO_4$	1	— 0·60	$NaClO_4$	1·08	— 0·583
KCl	1	— 0·61	$NaCl$	1·18	— 0·610
KNO_3	1	— 0·61	$NaNO_3$	1·38	— 0·612
KBr	1	— 0·70	$NaBr$	0·853	— 0·681
$KCNS$	1	— 0·77	$KCNS$	1·10	— 0·770
KJ	1	— 0·87	NaJ	1·09	— 0·875
K_2S	0·5	— 0·97	Na_2S	0·514	— 1·124

Daß die Potentiale unserer Tropfelektrode tatsächlich dem Nullpunkt der Ladung entsprechen, geht aus Tabelle 4 hervor, in der jene mit dem Potential des Maximums der Elektrokapillarkurve in den betreffenden Lösungen zusammengestellt sind. Wie ersichtlich, stimmen beide innerhalb der Versuchsfehler gut überein. Es soll noch bemerkt werden, daß in sauerstoffhaltigen Lösungen, in denen also auch Quecksilberionen vorhanden sind, die Potentiale unserer tropfenden Elektrode um mehrere Zehntelvolt (in 0·1 norm. $NaNO_3$-Lösung z. B. um 0·4 Volt) positiver sind als in sauerstofffreien Lösungen und keine gut definierten Werte zeigen.

Die Potentialdifferenz zwischen der ruhenden und der tropfenden Elektrode ist nach dem Gesagten ein Maß der Oberflächenladung der ersteren. Diese ist den obigen Ausführungen entsprechend, in den meisten Fällen positiv, und zwar um so weniger positiv, je mehr kapillaraktiv das Anion der Lösung ist. Aber in einigen Lösungen der am meisten kapillaraktiven Anionen (CN^-, S^{2-}) ist die ruhende Elektrode negativer als die tropfende. Dies läßt sich in der folgenden Weise verstehen: Das adsorbierte Anion und die durch Influenz

[1]) ANDAUER, M. und LANGE, E., Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 241. [2]) Die φ_{max}-Werte sind aus der Arbeit von A. FRUMKIN (Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **7** (1928) 235) entnommen und auf die 0·1 norm. Kalomelelektrode umgerechnet.

herangezogene positive Ladung, die ja als ein Quecksilberion in der Metalloberfläche betrachtet werden kann, bilden ein Dipol, dessen Moment um so kleiner ist je stärker die Adsorption. Bei den stark kapillaraktiven CN^- und S^{2-}-Ionen ist die Bindung zwischen dem adsorbierten Anion und dem durch Influenz entstandenen Quecksilberion so stark, daß beide schon als ein Molekül ($Hg(CN)_2$, HgS) betrachtet werden können. Die positive Ladung der Oberfläche ist also so weitgehend gebunden, daß die negative Ladung des ganzen Quecksilbers auch an der Oberfläche Metall | Lösung, teilweise zum Vorschein kommt.

Die Adsorptionsisotherme der Anionen an der Quecksilberoberfläche.

Das Potential der ruhenden Quecksilberelektrode ändert sich, wie aus Fig. 3 ersichtlich, in den kapillaraktiven fremdionigen Lösungen annähernd linear mit der mittleren Ionenaktivität:

$$E = E_0 + k \log a_{\pm}.$$

Dieser Zusammenhang gilt nicht streng, die $E - \log a_{\pm}$-Kurven sind in den meisten Fällen ein wenig (in den Cyanidlösungen deutlich) nach unten konvex gekrümmt. Wenn man von dieser meistens kaum wahrnehmbaren Krümmung absieht, so läßt sich aus diesem logarithmischen Zusammenhang, wie Essin und Lozmanowa[1]) gezeigt haben, der Schluß ziehen, daß die Adsorption der Ionen gemäß der Freundlichschen Adsorptionsisotherme erfolgt: $\eta_- = k_1 c^m$, wenn η_- die Flächendichte der adsorbierten negativen Ionen, c deren Konzentration, k_1 und m die Konstanten der Freundlichschen Gleichung sind. Durch Vergleich mit der aus der Gouyschen Theorie der Doppelschicht sich ergebenden Belegungsdichte errechnen Essin und Lozmanowa das durch Ionenadsorption verursachte Elektrodenpotential

$$E = \frac{2\,RT}{nF} \ln k_2 + (2\,m - 1) \frac{RT}{nF} \ln c,$$

wo k_2 eine Konstante ist. Es ist also

$$k = (2\,m - 1) \frac{RT}{2{\cdot}3 \cdot nF} = (2\,m - 1) \frac{0{\cdot}058}{n}$$

und

$$m = {}^1/_2 \left\{ \frac{nk}{0{\cdot}058} + 1 \right\}.$$

In der Tabelle 5 sind die aus der Fig. 3 errechneten Werte für k und m eingetragen.

---

[1]) Essin, O. und Lozmanowa, M., Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 219. Siehe auch Essin, O. und Beklemyschewa, T., J. physic. Chem. **39** (1935) 371.

Tabelle 5.

Anion der Lösung	k	m	Ionendurchmesser [1])	Molrefraktion [1])
Cl^-	0·071	1·11	1·08 Å	9·0
CN^-	0·075 (?)	1·25 (?)	1·22 „	8·34
Br^-	0·075	1·25	1·24 „	12·7
J^-	0·107	1·42	1·50 „	19·0
S^{2-}	0·108	2·36	1·04 „	(15·0)

Wie man sieht, scheint der Adsorptionsexponent m bei gleichwertigen Ionen um so größer zu sein, je größer der Durchmesser des adsorbierten Ions ist, wogegen mit der Molrefraktion, d. h. der Deformierbarkeit, kein einfacher Zusammenhang zu bestehen scheint. Im allgemeinen ist m auch um so größer je stärker das Ion adsorbiert wird, nur das CN^--Ion nimmt eine Ausnahmestellung ein.

Bei der tropfenden Elektrode ist die $E - \log a_{\pm}$-Kurve beinahe in allen Fällen deutlich gekrümmt.

Es ist uns eine traurige Pflicht, des gewesenen Institutsdirektors, weiland Prof. Dr. G. Buchböck in Dankbarkeit zu gedenken. Der Plan dieser Arbeit entstand aus gemeinsamen Diskussionen, es war ihm aber nicht gegönnt die Ausführung desselben zu erleben.

Die Untersuchung wurde aus den Mitteln der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung in dankenswerter Weise unterstützt.

[1]) Entnommen aus den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth.

Budapest, III. Chemisches Institut der königl. Peter-Pázmány-Universität.

Über die Elektrodenpotentiale verdünnter Amalgame.

Von

T. Erdey-Grúz und **A. Vázsonyi-Zilahy.**

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 7. 36.)

Es werden die Potentiale *Me*-Amalgam | *Me*-Salzlösung in Abhängigkeit von der Konzentration des Amalgams in quecksilberionenfreien Lösungen sowohl an ruhenden als auch an tropfenden Elektroden untersucht. In der Konzentrationsabhängigkeit der ruhenden Amalgamelektroden sind drei Gebiete zu unterscheiden: Im ersten Gebiet, bis zu einer Konzentration von etwa 10^{-6} g-Atom/l ist das Potential, unabhängig von der Konzentration des Amalgams, dasselbe wie das des reinen Quecksilbers und wird durch die Adsorption der in Lösung vorhandenen fremden Ionen bestimmt. Im zweiten Gebiet etwa zwischen 10^{-6} bis 10^{-5} g-Atom/l beginnt das gelöste Metall die potentialbestimmende Rolle zu übernehmen. In diesem Gebiet ändert sich das Potential viel stärker mit der Konzentration, als es der Nernstschen Formel entspricht. Im dritten Gebiet von etwa 10^{-5} bis 10^{-4} g-Atom/l an wird das Potential allein durch das elektrochemische Verteilungsgleichgewicht Metall | Metallionen bestimmt, und die Konzentrationsabhängigkeit entspricht der Nernstschen Formel. Bei der (langsam) tropfenden Elektrode stellt sich im ersten Konzentrationsgebiet das dem Nullpunkt der Oberflächenladung entsprechende Potential ein, im dritten Gebiet fällt das Potential mit dem der ruhenden Elektrode zusammen, während im zweiten ein zwischen diesen beiden Werten liegendes Potential sich einstellt.

Das Galvanipotential Metall | Metallsalzlösung hat, wie das eines jeden elektrochemischen Zweiphasensystems, nur dann einen bestimmten gut definierten Wert, wenn die Konzentration des potentialbestimmenden Bestandteiles in beiden Phasen nicht allzu klein ist. Sinkt dagegen die Konzentration des potentialbestimmenden Bestandteiles unter eine gewisse Grenze, so wird das Galvanipotential undefiniert, schwankend. Diese untere Grenze schätzen Andauer und Lange[1]) zu etwa 10^{-8} Mol/l, Schmid, Vögele und Winkelmann[2]) finden es dagegen bei der bedeutend höheren Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-6} Mol/l. Nun kommt es vor, das die Konzentration der Metallionen in einer Lösung (sowohl in einfacher als auch in komplexer

[1]) Andauer, M. und Lange, E., Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband (1931) 247. [2]) Schmid, A., Vögele, P. und Winkelmann, W., Helv. chim. Acta **15** (1932) 1393; **16** (1933) 399.

Form) kleiner als dieser Grenzwert ist, und die Elektrode doch ein definiertes Potential hat, falls die Lösung fremde Ionen in genügender Konzentration enthält. In diesen Fällen wird das Potential durch die Adsorption der Fremdionen bestimmt[1]). Wenn man diese durch Adsorption verursachte Potentialdifferenzen irrtümlich für Galvanipotentiale hält, und daraus mit Hilfe der NERNSTschen Formel die Konzentration der Metallionen zu berechnen versucht, so kommt man zu falschen, den tatsächlichen Verhältnissen durchaus nicht entsprechenden Werten. Es ist also nicht nur theoretisch interessant sondern auch praktisch wichtig, die Änderung des Elektrodenpotentials bei sehr kleinen Konzentrationen des Metalles bzw. der Metallionen zu untersuchen und festzustellen, bis zu welcher Konzentration die NERNSTsche Formel gilt (was als Kriterium dafür betrachtet werden kann, daß die betreffenden Bestandteile potentialbestimmend sind). Aus diesem Grunde haben wir die systematische Untersuchung dieser Fragen aufgenommen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Potentiale verschiedener Amalgame in Abhängigkeit von der Konzentration des im Quecksilber gelösten Metalles bei konstant gehaltener Konzentration des Metallsalzes in der Lösung untersucht.

Die Potentiale verschiedener Amalgame sind bekanntlich vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Meistens kamen aber Amalgame zur Verwendung, deren Konzentration größer als 10^{-4} g-Atom/l war. Über das Verhalten von verdünnteren Amalgamen liegen nur vereinzelte Beobachtungen vor. So fanden HULETT und DE LURY[2]), daß das Potential von *Zn*- und *Cd*-Amalgamen, deren Konzentration kleiner als 10^{-5} g-Atom/l ist, undefiniert ist, nach ihrer Meinung aus dem Grunde, weil das Quecksilber mit den gelösten *Zn*- bzw. *Cd*-Ionen in Wechselwirkung tritt und dieselben aus der Lösung ausscheidet. Nach CRENSHAW[3]) soll der Grund der Unbestimmtheit des Potentials in der Zersetzung des Amalgams zu suchen sein. TAMMANN und HINNÜBER[4]) fanden dagegen bis zu Konzentrationen von 10^{-7} g-Atom Zink/l gut definierte Potentiale und zogen daraus den Schluß, die Gültigkeit der NERNSTschen Formel auch auf jene verdünntesten Lösungen bewiesen zu haben.

---

[1]) Siehe ERDEY-GRÚZ, T. und SZARVAS, P., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 277. [2]) HULETT, C. A. und DE LURY, R. E., J. Amer. chem. Soc. **30** (1908) 1805. [3]) CRENSHAW, J. L., J. physic. Chem. **34** (1930) 813. [4]) TAMMANN, G. und HINNÜBER, J., Z. anorg. allg. Chem. **60** (1927) 249.

Versuchsanordnung.

Die Aufgabe der Versuche war also, die Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale von sehr verdünnten Amalgamen bei konstant gehaltener Zusammensetzung der quecksilberionenfreien Lösungsphase zu untersuchen. Damit durch Oxydation das Quecksilber bzw.

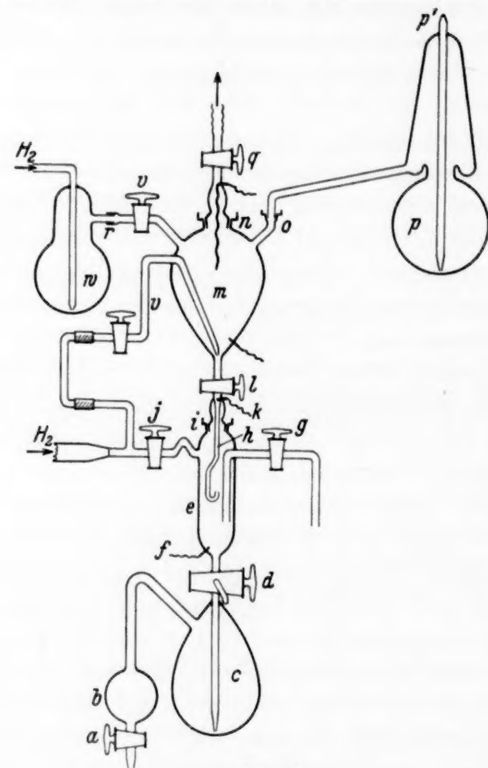


Fig. 11.

das gelöste Metall nicht in Lösung gehe, haben wir mit sauerstofffreien Lösungen gearbeitet und den Sauerstoff bei allen Operationen möglichst ausgeschlossen. Um den Einfluß einer etwaigen Zersetzung der Amalgame herabzusetzen, haben wir nicht nur die Potentiale von ruhenden Amalgamen gemessen, sondern auch solcher, deren Oberfläche durch langsames Tropfen fortwährend erneuert wurde.

Die Versuchsanordnung (Fig. 1) war ähnlich derjenigen die ERDEY-GRÚZ und SZARVAS[1]) beschrieben haben, nur der obere Teil war anders gebaut, da bei den

[1]) Siehe ERDEY-GRÚZ, T. und SZARVAS, P., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 278.

vorliegenden Versuchen die Amalgame im Gefäß *m* elektrolytisch dargestellt wurden. Das Füllen der Anordnung mit Wasserstoff, Auskochen und Aufsaugen der Lösung, Abdestillieren des Quecksilbers wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei Erdey-Grúz und Szarvas beschrieben.

Die Amalgame haben wir elektrolytisch hergestellt. Zu diesem Zwecke wurde nach dem Hinüberdestillieren des Quecksilbers die Lösung des entsprechenden Metallsalzes im Gefäß *W* (das noch nicht an die übrige Anordnung angeschlossen war), in Wasserstoffstrom ausgekocht, erkalten gelassen und vermittels des Schliffes *r* an Gefäß *m* angeschlossen. Nach Öffnen von *v* und Drehen von *W* um 180° wurde die Lösung von *W* mit Wasserstoff nach *m* über das Quecksilber gedrückt. Die Amalgame von *Zn*, *Cd*, *Tl*, *Pb*, *Sn* und *Cu* wurden durch Elektrolyse der entsprechenden Nitrat- oder Sulfatlösungen unter Benutzung der betreffenden Metalle als Anode hergestellt. Die Alkaliamalgame wurden aus den entsprechenden konzentrierten Hydroxydlösungen unter Benutzung von Platinanoden, *Ca*- und *Ba*-Amalgame aus den Lösungen der Chloride mit Silbernetzelektroden als Anoden dargestellt. Zur Durchrührung des Amalgams mit Wasserstoff dient das Rohr *r*. Die Konzentration der einzelnen Amalgame wurde aus der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge und der in *m* befindlichen Quecksilbermenge bestimmt.

Gemessen wurde die EMK folgender Kette:

Me-Amalgam	*Me*-Salzlösung	*KCl*-Lösung	*KCl*-Lösung, Hg_2Cl_2	*Hg*
C	*c*	ges.	0·1 norm.	

Die Konzentration des Amalgams *C* wurde in einer Versuchsreihe von 0 bis 0·1 g-Atom/l geändert, die Konzentration der Lösung *c* wurde dagegen konstant gehalten. Das Potential wurde in der Poggendorffschen Kompensationsschaltung unter Benutzung eines Dolezalekschen Binantenelektrometers als Nullinstrument gemessen. Die Ablesegenauigkeit betrug bei einem Skalenabstand von 1·5 m etwa 2 mm/mV.

Bei jeder Versuchsreihe wurde zuerst das Potential des reinen Quecksilbers gemessen, das sich in *e* angesammelte Quecksilber durch den Dreiweghahn *d* abgelassen. Dann wurde das verdünnteste Amalgam in *m* hergestellt, sein Potential während bzw. nach dem Heruntertropfen gemessen, das Amalgam durch *d* in ein abgewogenes Gefäß abgelassen, in *m* das nächstkonzentrierte Amalgam hergestellt und das ganze Verfahren so lange wiederholt, bis das Quecksilber in *m* ausreichte. Das Gewicht der einzelnen Amalgamfraktionen wurde bestimmt um die Amalgamkonzentration berechnen zu können.

Bei jedem Amalgam wurde zuerst das Potential der tropfenden Elektrode (bei einer Tropfgeschwindigkeit von etwa 200 Tropfen/min) gemessen. Nach Abstellen des Tropfens wurde einerseits das Potential des am Kapillarende sitzen gebliebenen Amalgamtropfens („obere ruhende Elektrode"), andererseits des sich unten angesammelten Amalgams („untere ruhende Elektrode") 30 bis 40 Minuten lang beobachtet.

Das Quecksilber wurde vor jedem Versuch längere Zeit mit Luft geschüttelt, mit $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung gründlich gewaschen und zwei- bis dreimal im Vakuum destilliert. Die Lösungen wurden aus den reinsten erhältlichen Substanzen mit doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Die Versuchstemperatur betrug 20° bis 24° C.

Die Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Fig. 2 bis 9 zusammengestellt[1]). Die Abszisse ist die Konzentration des Amalgams in g-Atom/l im logarithmischen Maßstabe, die Ordinate das Potential

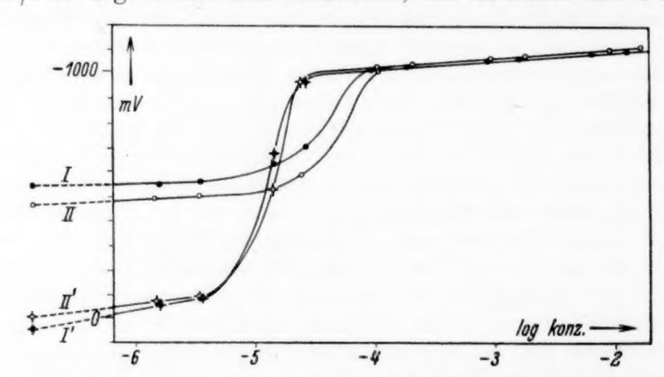


Fig. 2. *Zn*-Amalgam: *I* 0·1 norm. $Zn(NO_3)_2$ tropfende Elektrode (●), *I'* 0·1 norm. $Zn(NO_3)_2$ ruhende Elektrode (◆). *II* 0·1 norm. $ZnSO_4$ tropfende Elektrode (○), *II'* 0·1 norm. $ZnSO_4$ ruhende Elektrode (-◇-).

der tropfenden bzw. der ruhenden Elektrode. Die Punkte links von der Ordinatenachse geben das Potential des reinen Quecksilbers in der betreffenden Lösung an, und sollten eigentlich in unendlicher Entfernung links von der Ordinatenachse liegen.

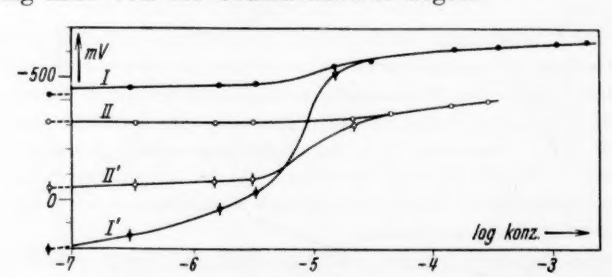


Fig. 3. *Cd*-Amalgam: *I* 0·1 norm. $CdSO_4$ tropfende Elektrode (●), *I'* 0·1 norm. $CdSO_4$ ruhende Elektrode (◆).
Tl-Amalgam: *II* 0·1 norm. Tl_2SO_4 tropfende Elektrode (○), *II'* 0·1 norm. Tl_2SO_4 ruhende Elektrode (◇).

Die Konstanz und Reproduzierbarkeit des Elektrodenpotentials ist je nach der Natur des gelösten Anions, des im Quecksilber ge-

[1]) Die tabellarische Zusammenstellung der Zahlendaten siehe in der Dissertation von Frau A. Vázsonyi-Zilahy, Budapest 1936.

lösten Metalles und dessen Konzentration sehr verschieden. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß das Potential der ruhenden Elektrode im ersten Konzentrationsgebiet (siehe unten) in Gegenwart von kapillarinaktiven Anionen bis auf 10 bis 30 mV, in Gegenwart von kapillaraktiven Anionen auf einige mV, im dritten Konzentrationsgebiet bis auf 2 bis 3 mV konstant und reproduzierbar ist. Dasjenige der tropfenden Elektrode ist in den erwähnten Konzentrationsgebieten auf 2 bis 3 mV reproduzierbar. Im zweiten Konzentrationsgebiet kann die Unsicherheit der Potentiale sogar bei den nicht zersetzlichen Amalgamen 0·1 Volt bei den zersetzlichen noch mehr betragen. Im Konzentrationsgebiete, in dem die tropfende und die ruhende Elektrode verschiedenes Potential haben, ändert sich das Potential der

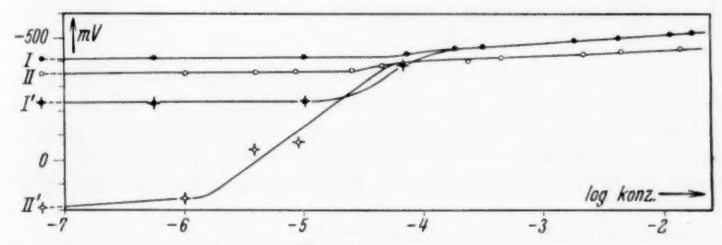


Fig. 4. *Sn*-Amalgam: *I* 0·1 norm. $SnCl_2 + {}^1/_3$ norm. *HCl* tropfende Elektrode (●), *I'* 0·1 norm. $SnCl_2 + {}^1/_3$ norm. *HCl* ruhende Elektrode (✦). *Pb*-Amalgam: *II* 0·1 norm. $Pb(NO_3)_2$ tropfende Elektrode (○), *II'* 0·1 norm. $Pb(NO_3)_2$ ruhende Elektrode (✧).

oberen Elektrode nach Abstellen des Tropfens zuerst schnell dann langsamer mit der Zeit, und erreicht in den kapillarinaktiven Lösungen nach etwa 30 bis 40 Minuten asymptotisch den Wert der unteren Elektrode. Enthält jedoch die Lösung kapillaraktives Anion, so nimmt das Potential der oberen Elektrode schon nach einigen Minuten den Wert der unteren Elektrode an.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Bei der Betrachtung der in Fig. 2 bis 9 zusammengestellten Versuchsergebnisse können wir zunächst feststellen, daß in der Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale der ruhenden Amalgame drei Gebiete zu unterscheiden sind. Bei den verdünntesten Amalgamen bis zu einer Konzentration von etwa 10^{-6} bis 10^{-5} g-Atom/l ist das Potential beinahe unabhängig von der Amalgamkonzentration und zeigt nahe denselben Wert wie das reine Queck-

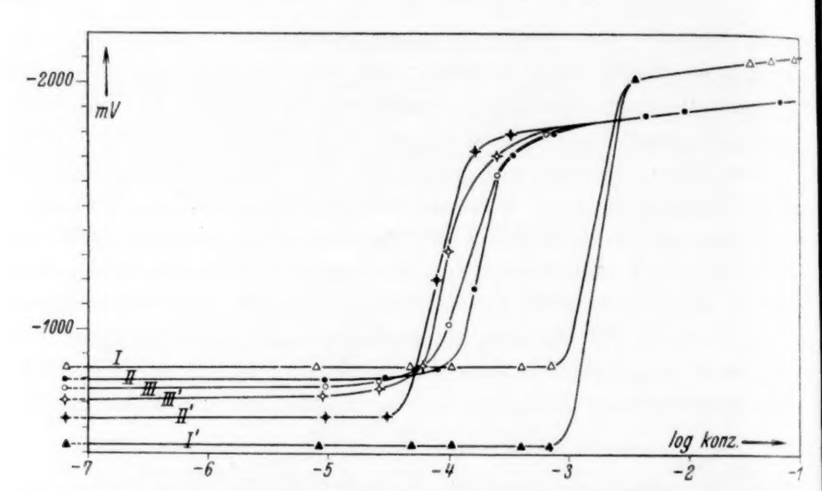


Fig. 5. *Na*-Amalgam: *I* norm. *NaJ* in wässeriger Lösung, tropfende Elektrode (△), *I'* norm. *NaJ* in wässeriger Lösung, ruhende Elektrode (▲). *II* norm. *NaJ* in alkoholischer Lösung, tropfende Elektrode (●), *II'* norm. *NaJ* in alkoholischer Lösung, ruhende Elektrode (✦). *III* 0·1 norm. *NaJ* in Pyridin gelöst, tropfende Elektrode (○), *III'* 0·1 norm. *NaJ* in Pyridin gelöst, ruhende Elektrode (✧).

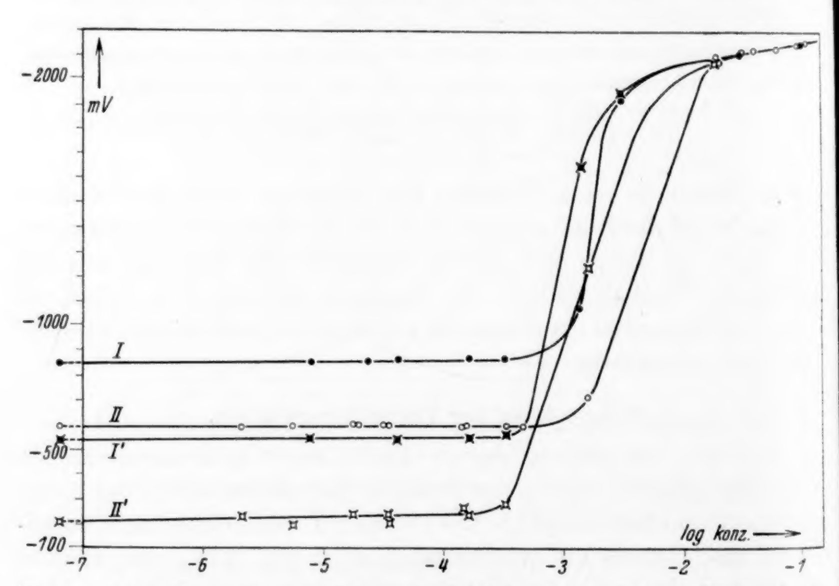


Fig. 6. *K*-Amalgam: *I* norm. *KJ* tropfende Elektrode (●), *I'* norm. *KJ* ruhende Elektrode (✖). *II* norm. *KCl* tropfende Elektrode (○), *II'* norm. *KCl* ruhende Elektrode (⌑).

silber in der betreffenden Lösung. Bei einer gewissen Konzentration beginnt das Potential mehr oder weniger stark (aber jedenfalls stärker als es der NERNSTschen Formel entspricht) sich mit der Konzentration zu verändern. In diesem Gebiet entspricht einer zehnfachen Konzentrationsänderung je nach dem gelösten Metall eine Änderung des Potentials um etwa 0·2 bis 2 Volt. Nach diesem Gebiet beinahe sprunghafter Änderung des Potentials folgt das wohlbekannte Konzentrationsgebiet,

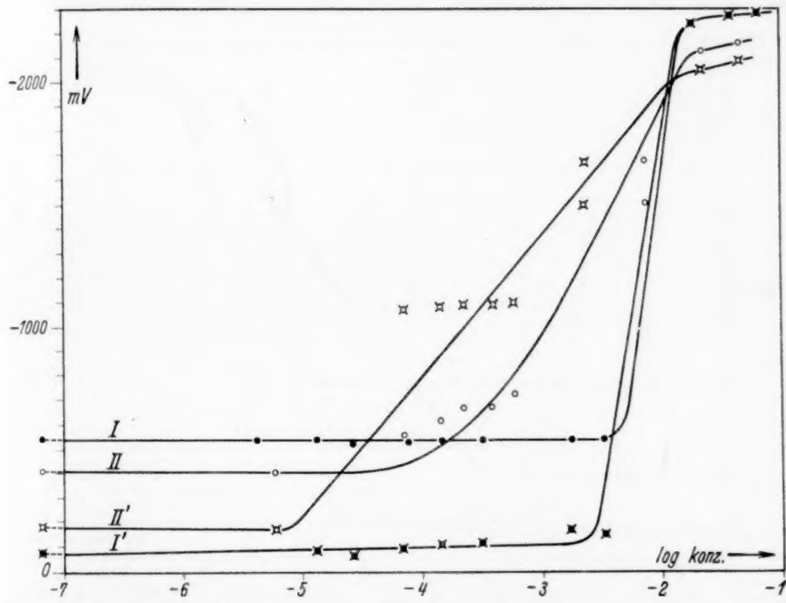


Fig. 7. *Ca*-Amalgam: *I* 0·1 norm. $CaCl_2$ in wässeriger Lösung, tropfende Elektrode (●), *I'* 0·1 norm. $CaCl_2$ in wässeriger Lösung, ruhende Elektrode (■). *II* 0·1 norm. $CaCl_2$ in alkoholischer Lösung, tropfendeElektrode (○), *II'* 0·1 norm. $CaCl_2$ in alkoholischer Lösung, ruhende Elektrode (¤).

in welchem der Zusammenhang zwischen Konzentrations- und Potentialänderung durch die NERNSTsche Formel beschrieben wird.

Die tropfende Elektrode verhält sich ähnlich der ruhenden, nur erreicht das Potential der ersteren meist bei etwas höheren Konzentrationen das Gebiet, in welchem die NERNSTsche Formel gilt (im folgenden der Kürze halber als „NERNSTsches Gebiet" bezeichnet). Während das Potential der tropfenden Elektrode in den ersten beiden Gebieten verschieden von dem der ruhenden ist, fallen die Potentiale beider Elektroden im NERNSTschen Gebiet vollkommen zusammen.

Das im vorangehenden beschriebene Verhalten der Amalgamelektroden läßt sich leicht erklären. Zuerst wollen wir uns mit der ruhenden Elektrode beschäftigen.

Wir wollen also die Frage behandeln, welche Vorgänge das Potential der ruhenden Amalgamelektroden bestimmen, wenn man die Konzentration des in Quecksilber gelösten Metalles von 0 bis etwa 0·1 g-Atom/l erhöht. Wir haben gesehen, daß sich die Potentiale der verdünntesten Amalgame nicht merklich von dem des reinen

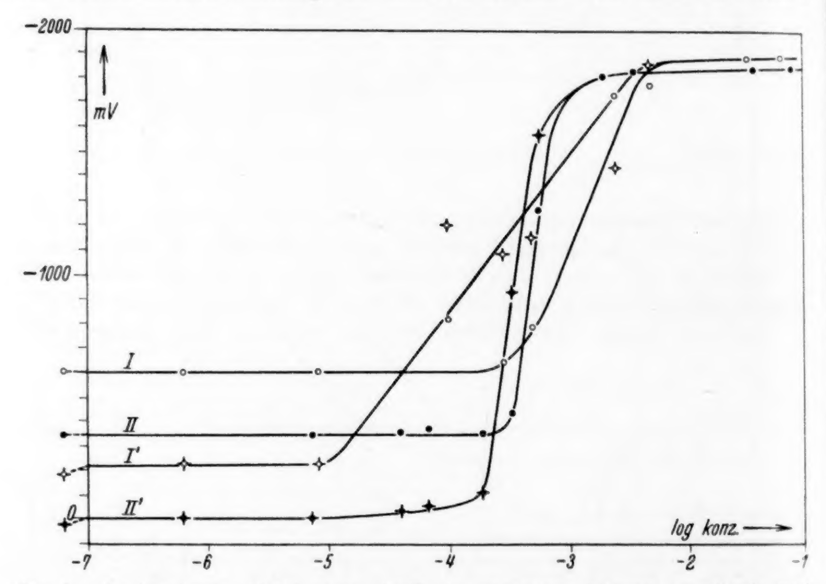


Fig. 8. *Ba*-Amalgam: *I* 0·1 norm. $BaCl_2$ in wässeriger Lösung, tropfende Elektrode (○), *I'* 0·1 norm. $BaCl_2$ in wässeriger Lösung, ruhende Elektrode (✧). *II* 0·1 norm. $Ba(ClO_4)_2$ in alkoholischer Lösung, tropfende Elektrode (●), *II'* 0·1 norm. $Ba(ClO_4)_2$ in alkoholischer Lösung, ruhende Elektrode (✦).

Quecksilbers in derselben Lösung unterscheiden, folglich ist auch der potentialbestimmende Vorgang derselbe wie der einer Quecksilberelektrode in fremdioniger Lösung. Nun haben Erdey-Grúz und Szarvas[1]) gezeigt, daß unter diesen Bedingungen die Adsorption der Ionen, und zwar vorwiegend die der Anionen, potentialbestimmend ist. Bis zu einer Konzentration von etwa 10^{-6} bis 10^{-5} wird also das Potential der Amalgame in den Lösungen des entsprechenden Metallsalzes durch die Adsorption der in Lösung vorhandenen Ionen, also

[1]) Erdey-Grúz, T. und Szarvas, P., loc. cit.

durch denselben Vorgang bestimmt wie in fremdionigen Lösungen. Die Konzentration des gelösten Metalles ist also in diesem Gebiet nicht groß genug, um eine merkliche elektromotorische Wirksamkeit auszuüben. Die Reproduzierbarkeit der Potentiale in diesem Gebiete ist um so besser, je mehr kapillaraktiv die Ionen der Lösung sind[1]) und verändert sich zwischen mehreren Zentivolt in den kapillarinaktiven Lösungen und einige Millivolt in den kapillaraktiven Lösungen.

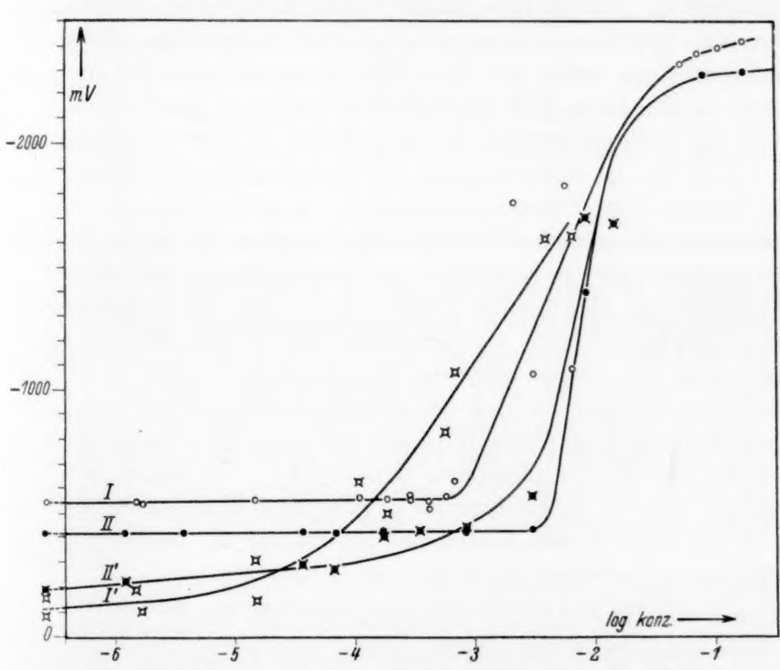


Fig. 9. *Li*-Amalgam: *I* 0·1 norm. *LiCl* in wässeriger Lösung, tropfende Elektrode (○), *I'* 0·1 norm. *LiCl* in wässeriger Lösung, ruhende Elektrode (¤). *II* 0·1 norm. *LiCl* in alkoholischer Lösung, tropfende Elektrode (●), *II'* 0·1 norm. *LiCl* in alkoholischer Lösung, ruhende Elektrode (■).

Bei einer bestimmten Konzentration, die wir im folgenden „untere Grenzkonzentration" nennen wollen, beginnt das in Quecksilber gelöste Metall das Potential zu beeinflussen, und zwar zunächst in viel stärkerem Maße als es der Nernstschen Formel entspricht. Daraus ist zu ersehen, daß in diesem Gebiet das im Quecksilber gelöste Metall sich zwar elektromotorisch betätigt, aber das Potential

[1]) Siehe Erdey-Grúz, T. und Szarvas, P., loc. cit.

wird nicht allein durch das Verteilungsgleichgewicht Metall | Metallion bestimmt, sondern es wirkt die Adsorption der übrigen in der Lösung vorhandenen Ionen noch potentialbestimmend mit. Die Amalgamelektrode verhält sich also in diesem Gebiet wie eine Mischelektrode, an der die Konkurrenz zweier Vorgänge, nämlich des elektrochemischen Verteilungsgleichgewichtes und der Adsorption von Fremdionen, das Potential bestimmt. Die Adsorption der Fremdionen kann aber das Potential nur so lange beeinflussen, bis die Konzentration des Metalles klein ist. Man könnte auch so sagen, daß die Amalgamelektrode als Metallelektrode erster Art nur dann durch die Adsorption „polarisiert" werden kann, falls die Metallkonzentration genügend klein ist, in diesem Falle ist nämlich die Metallelektrode leicht polarisierbar.

Erreicht die Konzentration des Metalles in Quecksilber einen bestimmten Wert („oberer Grenzwert"), so ändert sich das Potential genau der NERNSTschen Formel entsprechend. In diesem Konzentrationsgebiet ist die Adsorption der Lösungsionen ohne Einfluß auf das Potential. Man könnte auch so sagen, daß die Polarisierbarkeit der Amalgamelektrode als Metallelektrode erster Art ist größenordnungsmäßig kleiner geworden als die Polarisierbarkeit der „Adsorptionselektrode", so daß das elektrochemische Verteilungsgleichgewicht Metall | Metallionen die Einwirkung der Fremdionenadsorption auf das Potential vollkommen unterdrückt. Auf dieses Gebiet, in welchem also die elektrolytische Lösungstension in erster Näherung der Konzentration des Amalgams proportional ist, beziehen sich die zahlreichen Untersuchungen über die Amalgame.

Die unteren und oberen Grenzkonzentrationen, die also das Übergangsgebiet zwischen dem reinen Adsorptionspotential und dem reinen NERNSTschen Potential begrenzen, sind in der Tabelle zusammengestellt.

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, daß die Grenzkonzentrationen der Alkali- und Erdalkalimetallamalgame zu hoch erscheinen. Diese Metalle zersetzen nämlich das Wasser bereits in verdünnten Amalgamen, und infolgedessen sind die tatsächlichen Konzentrationen bei denen die Beeinflussung des Potentials bzw. das NERNSTsche Gebiet beginnt, kleiner als in der Tabelle angegeben. Die angegebenen Konzentrationen sind aus der bei der Elektrolyse hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge berechnet, von dem abgeschiedenen Metall geht aber ein Teil noch vor der Messung wieder in Lösung. Um die Zersetzung dieser Amalgame zu vermindern, haben wir einige Versuchs-

Die Grenzkonzentrationen der Amalgamelektroden.

Amalgam		Ruhende Elektrode		Tropfende Elektrode		
		untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze	
Zn		$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	
Cd		$1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	
Tl		$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	
Pb		$2 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	
Sn		$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	
Na	w.*)	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
	a.	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	?
	p.	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	?
K		$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	?
Li	w.	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-2}$	?
	a.	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	?
Ba	w.	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$	?
	a.	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	?
Ca	w.	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	?
	a.	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	

*) w. = wässerige Lösung. a. = alkoholische Lösung. *p.* = Pyridinlösung.

reihen in Äthylalkohol bzw. Pyridin als Lösungsmittel durchgeführt. Bei den Natriumamalgamen ergibt sich in diesen Lösungsmitteln die Grenzkonzentration um etwa ein Zehnerpotenz niedriger als im Wasser, aber auch diese Lösungsmittel verhalten sich nicht ganz indifferent gegenüber den Natriumamalgamen. Bei den Lithium- und Erdalkaliamalgamen, die bekanntlich viel zersetzlicher sind als die Alkalimetallamalgame, sind die Grenzkonzentrationen sowohl in den alkoholischen als auch in den wässerigen Lösungen in gleichem Maße unsicher.

An Hand der bei den nicht zersetzlichen Amalgamen erhaltenen Ergebnissen können wir also behaupten, daß bei etwa 10^{-5} g-Atom/l die untere Grenze des Gültigkeitsbereiches der Nernstschen Formel liegt. Dies steht in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit den Ergebnissen von E. Jakab[1]), die die Konzentrationsabhängigkeit des Grenzflächenpotentials Glas | Natriumamalgam im Vakuum bei höherer Temperatur untersucht hat. Sie fand, daß dieses Potential bis zu einer Konzentration von etwa 10^{-5} bis 10^{-4} g-Atom/l hinab linear mit dem Logarithmus der Amalgamkonzentration sich verändert, unterhalb dieser Konzentration aber beinahe sprunghaft einen großen positiven Wert annimmt.

Die Größe der Potentialänderung im Übergangsgebiet hängt vom elektrochemischen Charakter des Metalles ab. Hat das Amalgam im

[1]) Jakab, E., Diss., Budapest 1933.

NERNSTschen Gebiet ein hohes negatives Potential, so ist jene Potentialänderung groß. Je edler das gelöste Metall ist, um so weniger unterscheidet sich das Potential des reinen Quecksilbers von dem entsprechenden Amalgam, und um so kleiner ist die erwähnte Potentialänderung.

Aus dem elektrochemischen Verhalten der sehr verdünnten Amalgame ersieht man, daß bei der Berechnung der Konzentration eines Amalgams aus dessen Potential Vorsicht geboten ist. Berechnet man nämlich die Konzentration eines Amalgams deren Konzentration kleiner als die Grenzkonzentration ist, aus dem Potential auf Grund der NERNSTschen Formel, so bekommt man, wie aus den Figuren ersichtlich, falsche, unter Umständen um viele Zehnerpotenzen zu niedrige Werte. Bevor man also aus dem gemessenen Potential die Amalgamkonzentration berechnet, sollte man sich bei diesen kleinen Konzentrationen zuerst davon überzeugen, ob die Konzentrationsabhängigkeit der Potentialänderung der NERNSTschen Formel entspricht.

Das Potential der tropfenden Elektrode hängt, wie aus den Fig. 2 bis 9 ersichtlich, in ähnlicher Weise von der Konzentration ab, wie das der ruhenden. Die Absolutwerte beider Potentiale unterscheiden sich jedoch unterhalb der oberen Grenzkonzentration. Das ist aber leicht zu verstehen, denn bei reinem Quecksilber und bei den verdünntesten Amalgamen nimmt die tropfende Elektrode in diesen, als fremdionig zu betrachtenden Lösungen, wie ERDEY-GRÚZ und SZARVAS[1]) gezeigt haben, schon bei langsamer Tropfgeschwindigkeit das Potential an, das der Nullpunkt der Oberflächenladung entspricht. Mit wachsender Konzentration erreicht man eine Grenze, die in einigen Fällen ziemlich verwaschen ist, bei der durch Ionenübertritt Metall | Lösung das der Nullpunkt der Ladung entsprechende Potential merklich beeinflußt wird. Infolgedessen kann sich die tropfende Elektrode, bei den von uns angewandten kleinen Tropfgeschwindigkeiten, nicht mehr bis zum Potential, das dem Null-

[1]) ERDEY-GRÚZ, T. und SZARVAS, P., loc. cit. Im vorliegenden Falle ist zwar die Konzentration in der Metallphase zu klein, während in der zitierten Arbeit die Ionenkonzentration verschwindend war, das ist aber kein wesentlicher Unterschied. In beiden Fällen ist die Konzentration des potentialbestimmenden Bestandteils in einer der beiden Phasen so klein, daß durch Ionenübertritt an der Grenze Metall | Lösung der durch das Tropfen hergestellte, der Ladung Null entsprechende Zustand durch Depolarisation nicht merklich gestört werden kann.

punkt der Ladung entspricht, polarisieren: das Potential der tropfenden Elektrode nähert sich dem der ruhenden. Sobald die Konzentration des Amalgams das NERNSTsche Gebiet erreicht, wird diese depolarisierende Wirkung des Ionenübertrittes so groß, daß die Potentiale der tropfenden und ruhenden Elektrode merklich gleich sind.

Nach Abstellen des Tropfens ändert sich das Potential des am Ende der Kapillare sitzen gebliebenen Tropfens zuerst schnell dann langsamer mit der Zeit und nähert sich asymptotisch dem Potential der unteren (großen) ruhenden Elektrode. Oberhalb der Grenzkonzentration bleibt das Potential nach Abstellen des Tropfens konstant. Bei zersetzlichen Amalgamen beginnt auch in diesem Gebiet das Potential des Tropfens nach einiger Zeit, infolge Zersetzung, abzunehmen.

Es ist uns eine traurige Pflicht des gewesenen Institutsdirektors, weiland Prof. Dr. G. BUCHBÖCK in Dankbarkeit zu gedenken. Der Plan dieser Arbeit entstand aus gemeinsamen Diskussionen, es war ihm aber nicht gegönnt die Ausführung desselben zu erleben.

Die Untersuchung wurde aus den Mitteln der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung in dankenswerter Weise unterstützt.

Budapest, III. Chem. Institut der königl. PETER-PÁZMÁNY-Universität.

Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen organischer Komponenten.

V. Mitteilung. Die Systeme der drei Stellungsisomeren ortho-, meta- und para-Aminophenol.

Von

Konstanty Hrynakowski und **Marja Szmyt.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 7. 36.)

Es wurden die Kristallisationsdiagramme der drei Aminophenole aufgenommen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Zweistoffsysteme.

1. System: ortho- mit para-Aminophenol. Die Komponenten bilden ein Eutektikum der Konzentration 43·0 Molproz. para-Aminophenol mit 146·8°.

2. System: ortho- mit meta-Aminophenol. Die Komponenten bilden ein Eutektikum der Konzentration 81·5 Molproz meta-Aminophenol mit 110·7°.

3. System: para- mit meta-Aminophenol. Die Komponenten bilden eine unkongruent schmelzende Verbindung der Zusammensetzung 1 Mol. para-Aminophenol : 1 Mol. meta-Aminophenol. Der Umwandlungspunkt der Verbindung entspricht 71·0 Molproz. meta-Aminophenol und 125·4°, das Eutektikum des Systems —87·0 Molproz. meta-Aminophenol und 111·8°.

Das Dreistoffsystem: ortho-, meta- und para-Aminophenol.

Die Komponenten des Systems bilden ein Peritektikum der Zusammensetzung 20·5 Molproz. ortho-, 21·5 Molproz. para- und 58·0 Molproz. meta-Aminophenol mit 104·5° Schmelztemperatur, sowie ein Eutektikum von 19·0 Molproz. ortho-, 16·5 Molproz. para- und 64·5 Molproz. meta-Aminophenol mit 101·2° Smp.

An Hand der berechneten Aktivitätskoeffizienten der Komponenten in den Systemen und des Auftretens einer Molekülverbindung werden die Attraktionskräfte der drei Aminophenole diskutiert; sie wachsen in der Reihenfolge: ortho-Aminophenol, para-Aminophenol, meta-Aminophenol.

Die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen in Stellungsisomeren bisubstituierter Benzole ist ein Problem, dessen Lösung wegen der noch ungenügenden Kenntnis der Kräfteverteilung im Benzolring viele Schwierigkeiten bereitet.

Durch Messungen des RAMAN-Effektes von Stellungsisomeren suchte KOHLRAUSCH[1]) ihren Molekülbau und die Spannungsverteilung im Benzolring zu erklären. Die Untersuchungen bewiesen das Auf-

[1]) KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **60** (1932) 221.

treten von drei Doppelbindungen, unterstützten also die KÉKULÉsche Benzolformel sowie die Spannungstheorie von BAYER, eine endgültige Erklärung der Wirkungsunterschiede der Gruppen in den Isomeren als Funktion ihrer Stellung am Benzolkern wurde jedoch noch nicht erhalten.

Erst die Messungen der elektrischen Momente verschiedener Stellungsisomeren haben in letzter Zeit diese Frage etwas geklärt; man kennt schon die theoretischen Grundlagen, um die Attraktionskräfte der Moleküle von Stellungsisomeren auf Grund ihrer gemessenen Dipolmomente zu berechnen[1]).

Da der Wärmeeffekt bei der Bildung von Molekülverbindungen gleichfalls ein Maß für die Attraktionskräfte der Moleküle im System ist, wandten wir zu unseren Untersuchungen des gegenseitigen Verhaltens von Stellungsisomeren die thermische Analyse an. Wir nahmen die Kristallisationsdiagramme der Systeme von ortho-, meta- und para-Aminophenol auf und vermuteten, daß die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig Aufschluß über die sterische Behinderung der Aktivität der Gruppen in den einzelnen Komponenten geben könnte.

Versuchsteil.

Die Untersuchungen wurden mit Substanzen (chemisch rein) der Firma Dr. Th. Schuchardt, Görlitz, ausgeführt. Die Reinheit der benutzten Substanzen wurde durch Prüfung ihrer Schmelzpunkte festgestellt. Die Untersuchungen ergaben für:

ortho-Aminophenol den Schmelzpunkt 173·7°,
meta-Aminophenol den Schmelzpunkt 123·0°,
para-Aminophenol den Schmelzpunkt 184·2°.

I. Die Zweistoffsysteme der Aminophenole.

1. System: ortho-Aminophenol—para-Aminophenol.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig im Zweistoffsystem von ortho- mit para-Aminophenol sind in Fig. 1[2]) dargestellt. Die beiden Komponenten bilden ein Eutektikum der Konzentration 43·0 Molproz. para-Aminophenol mit 146·8°.

[1]) GRIGNARD, V., Traité de Chim. Org. Paris 1936, II. 509. [2]) Mitbearbeitet von Fräulein JADWIGA NIWICKA.

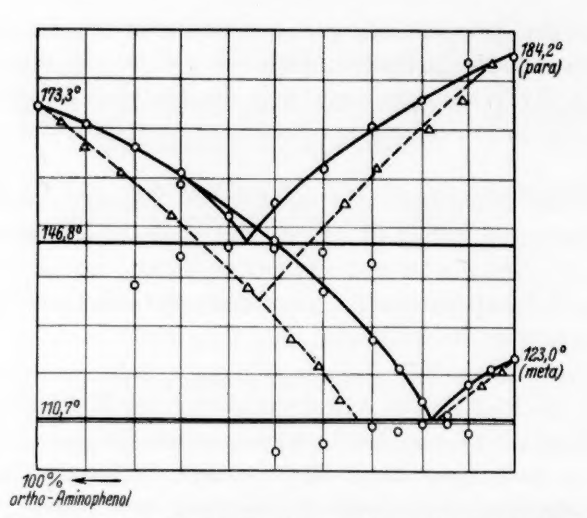


Fig. 1. Diagramme der Zweistoffsysteme ortho- mit para-Aminophenol, ortho- mit meta-Aminophenol.

Wir berechneten die Konzentration des Eutektikums nach der theoretischen Gleichung, die für Substanzen mit ähnlicher Schmelztemperatur Anwendung findet[1]):

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_a} = a : b,$$

T_a = absolute Schmelztemperatur der Komponenten A,
T_b = absolute Schmelztemperatur der Komponenten B,
T_e = absolute Schmelztemperatur des Eutektikums.

a und b sind die Molenbrüche der beiden Komponenten im Eutektikum.

Die Gleichung ergab 42·28 Molproz. para-Aminophenol, stimmte also mit dem gefundenen Wert überein. Daraus geht hervor, daß die beiden Komponenten ideale Lösungen bilden.

Die Bildung idealer Lösungen von Stellungsisomeren wurde schon von Johnston[2]) in seinen Arbeiten über die Löslichkeit von bisubstituierten Benzolen wie Dichlorbenzol, Chlornitrobenzol u. a. festgestellt. In dem vorliegenden System enthalten die Moleküle beider Komponenten jedoch gegenseitig aktive Gruppen. Im Falle der Bildung von idealen Lösungen müßte die Kristallisationskurve jeder

[1]) Kordes, E., Z. anorg. allg. Chem. **167** (1927) 98. [2]) Johnston, J., J. physic. Chem. **29** (1925) 882.

Komponente ideal nach der bekannten thermodynamischen Gleichung $\ln a = -\frac{Q}{RT_0} \cdot \frac{\Delta T}{T}$ verlaufen.

a = Molenbruch der Komponente,
Q = molare Schmelzwärme der reinen Komponente,
T_0 = absolute Schmelztemperatur der reinen Komponente,
T = absolute Schmelztemperatur der Komponente in der Mischung,
ΔT = Schmp.-Erniedrigung der Komponente in der Mischung.

Da die Schmelzwärmen der Aminophenole in der Literatur nicht angegeben sind, berechneten wir sie aus der Gleichung: $\frac{M \cdot Q}{T} = \text{const} = 13{\cdot}5$ für nichtassoziierte Substanzen.

Danach beträgt die Schmelzwärme für:

ortho-Aminophenol 6·084 kcal/Mol,
para-Aminophenol 6·172 kcal/Mol,
meta-Aminophenol 5·346 kcal/Mol.

In der Tabelle 1 sind die theoretisch berechneten Werte (a) und die praktisch erhaltenen Werte (x) zusammengestellt. (In Fig. 1 sind die theoretischen Daten durch kleine Dreiecke bezeichnet.)

Tabelle 1. ortho-Aminophenol—para-Aminophenol.

ΔT in Grad	Molproz. ortho-Aminophenol der idealen Kurve (a)	Molproz. ortho-Aminophenol der experimentellen Kurve (x)	a/x (für ortho)
3·0	95·70	90·0	1·056
7·0	90·16	80·0	1·127
12·7	82·68	70·0	1·181
22·0	71·42	60·0	1·190

ΔT in Grad	Molproz. para-Aminophenol der idealen Kurve (a)	Molproz. para-Aminophenol der experimentellen Kurve (x)	a/x (für para)
1·6	94·92	90·0	1·055
7·7	89·46	80·0	1·118
14·2	81·19	70·0	1·160
22·2	71·76	60·0	1·196
28·7	64·70	50·0	1·294

Das Verhältnis a/x bezeichnet man als den Aktivitätskoeffizient der betrachteten Komponente in der Lösung. In idealen Lösungen beträgt dieses Verhältnis 1, in nichtidealen Lösungen wird aus dem Unterschied des Aktivitätskoeffizienten von 1 auf die aktiven Restaffinitäten der Komponente in der Lösung geschlossen.

Im System von ortho- mit para-Aminophenol sind diese Abweichungen minimal. Die Verlängerung der idealen Kurven (Fig. 1) bis zum Schnittpunkt hin ergibt eine Konzentration des theoretischen Eutektikums, die mit der praktischen vollkommen übereinstimmt.

2. System: ortho-Aminophenol—meta-Aminophenol.

Das Kristallisationsdiagramm dieses Systems ist gleichfalls in Fig. 1 dargestellt. Die Komponenten bilden ein Eutektikum mit 81·5 Molproz. meta-Aminophenol und 110·7°.

Der aus der Gleichung berechnete Wert für die Konzentration des Eutektikums beträgt 81·95 Molproz. meta-Aminophenol. Trotz dieser Übereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Wert kann die Gleichung bei diesem System nicht angewandt werden, da die beiden Komponenten ein zu verschiedenes thermisches Potential aufweisen.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, wächst in diesem System der Aktivitätskoeffizient deutlich mit zunehmender Konzentration von meta-Aminophenol in der Lösung. Wie schon in einer früheren Arbeit hervorgehoben wurde[1]), ist im meta-Aminophenol die Aktivität der Gruppen am wenigsten behindert; das ergibt sich auch aus den Untersuchungsergebnissen des Systems: meta- mit para-Aminophenol.

Tabelle 2. ortho-Aminophenol—meta-Aminophenol.

ΔT in Grad	Molproz. ortho-Aminophenol der idealen Kurve (a)	Molproz. ortho-Aminophenol der experimentellen Kurve (x)	a/x (für ortho)
3·0	95·66	90·0	1·063
7·2	89·90	80·0	1·124
15·2	79·54	70·0	1·136
21·7	71·75	60·0	1·196
26·4	66·48	50·0	1·330
36·7	55·89	40·0	1·397
46·4	47·08	30·0	1·569
52·7	41·92	25·0	1·677
59·7	36·69	20·0	1·834

ΔT in Grad	Molproz. meta-Aminophenol der idealen Kurve (a)	Molproz. meta-Aminophenol der experimentellen Kurve (x)	a/x (für meta)
2·0	96·75	95·0	1·018
5·0	92·02	90·0	1·022

[1]) Hrynakowski, K., Staszewski, H. und Szmyt, M., Roczn. Chem. 16 (1936) 117.

3. System: para-Aminophenol—meta-Aminophenol.

Die Untersuchungsergebnisse dieses Systems sind in Fig. 2 dargestellt[1]). Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, woraus auf die Bildung einer Additionsverbindung geschlossen werden muß.

Diese Verbindung weist kein Temperaturmaximum, sondern einen Umwandlungspunkt bei 125·4° mit 71·0 Molproz. meta-Aminophenol auf. Das Maximum (V, Fig. 2) des thermischen Effekts der Umwand-

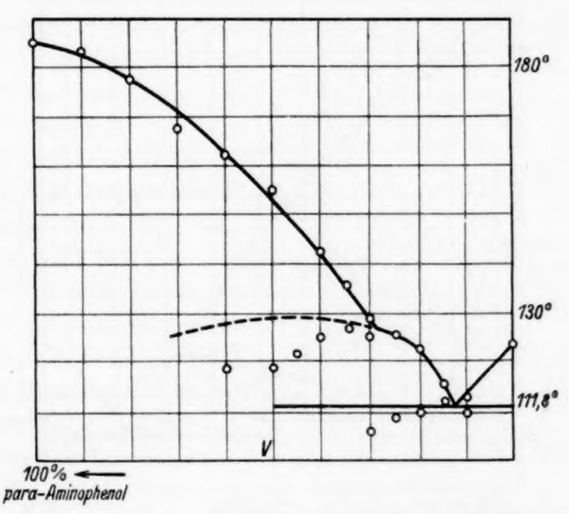


Fig. 2. Diagramm des Zweistoffsystems para- und meta-Aminophenol.

lung wurde in der Schmelze mit 50 Molproz. meta-Aminophenol erhalten. Die Verbindung entspricht demnach der Zusammensetzung 1 Mol meta-:1 Mol para-Aminophenol. Die Umwandlung neigte stark zu Unterkühlungen, vor allem bei höheren Konzentrationen der Verbindung. Das Eutektikum des Systems entspricht 87·0 Molproz. meta-Aminophenol und 111·8°.

II. Das Dreistoffsystem: ortho-, meta- und para-Aminophenol.

Wir untersuchten nun das Dreistoffsystem der drei Aminophenole, dessen Kristallisationsgang wir an Hand von drei Schnittdiagrammen besprechen werden.

[1]) Mitbearbeitet von Fräulein Helena Skrocka.

Fig. 3 stellt das Diagramm eines Schnittes durch das Konzentrationsdreieck des Systems (Schnitt I, Fig. 6) dar, der einem Gehalt von konstantem 5% ortho-Aminophenol entspricht.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die sich in den Punkten u_1 und e_1 schneiden. Punkt u_1 entspricht der Konzentration 67·0% meta-Aminophenol und 118·2°. Längs au_1 kristallisiert aus der flüssigen Schmelze para-Aminophenol, längs u_1e_1 die Verbindung V (para- mit meta-Aminophenol). Punkt e_1 entspricht

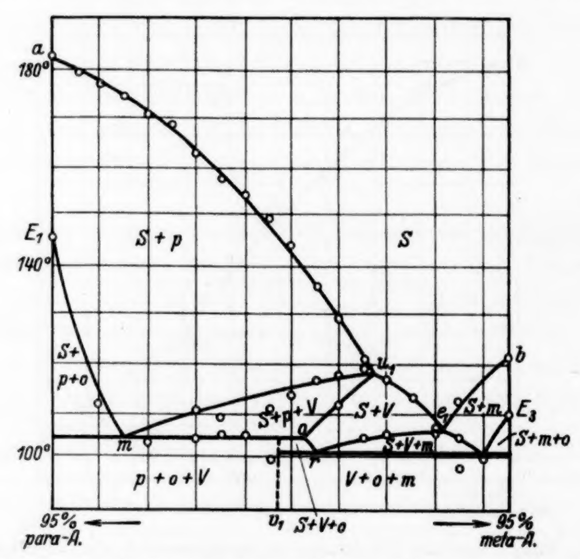


Fig. 3. Kristallisationsdiagramm eines Schnittes mit const. 5% ortho-Aminophenol. S = flüssige Schmelze. V = Verbindung von para- und meta-Aminophenol. o, m, p = ortho-, meta- und para-Aminophenol.

81·5% meta-Aminophenol und 106·0°. Von e_1 steigt die Kurve nach Punkt b, längs e_1b kristallisiert primär meta-Aminophenol.

Die Kurve der sekundären Kristallisation fällt von Punkt E_1 nach m (mit 14% meta-Aminophenol und 104·5°); längs E_1m erfolgt aus der flüssigen Schmelze die Ausscheidung der eutektischen Mischung von ortho- und para-Aminophenol. Von m steigt die Kurve nach u_1, — die Haltepunkte der Temperatur in den Zeit-Abkühlungskurven der Schmelzen sind verursacht durch das Freiwerden von Reaktionswärme bei der Umwandlung von kristallinischem para-Aminophenol mit meta-Aminophenol der flüssigen Schmelze zu der Verbindung V.

Längs ou_1 erfolgt die Ausscheidung von Kristallen der Verbindung V. Punkt o entspricht 52·5% meta-Aminophenol und 104·5°.

Die Schmelzen mit bis 47·5% meta-Aminophenol (Punkt v_1) dieses Schnittes erstarren bei der Temperatur 104·5°, der Temperatur des Peritektikums P (siehe Fig. 6). Längs v_1o findet in den Schmelzen folgende peritektische Reaktion statt:

flüssige Schmelze + para-Aminophenol $\rightleftarrows$ Verbindung + ortho-Aminophenol.

Nach Aufzehrung des para-Aminophenols erfolgt längs or die Kristallisation der binären eutektischen Mischung der Verbindung mit ortho-Aminophenol. Dabei verschiebt sich die Zusammensetzung der flüssigen Restschmelze und die endgültige Erstarrung erfolgt bei der eutektischen Temp. 101·2°. (Punkt r entspricht 54·5% meta-Aminophenol und 101·2°.)

Längs re_1n erfolgt aus den Schmelzen die Ausscheidung der binären eutektischen Mischung der Verbindung mit meta-Aminophenol, längs nE_3 der eutektischen Mischung meta- und ortho-Aminophenol.

Alle Schmelzen mit mehr als 47·5% meta-Aminophenol erstarren bei der eutektischen Temperatur.

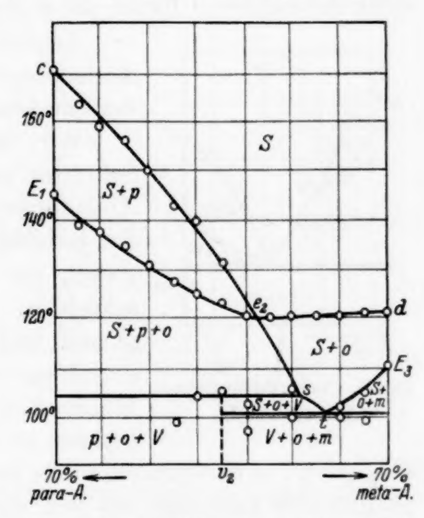


Fig. 4. Const. 30% ortho-Aminophenol.
(Die Bezeichnung der Felder siehe Fig. 3.)

Fig 4 stellt das Diagramm eines Schnittes (II, Fig. 6) mit konstantem 30% ortho-Aminophenol dar[1]). Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich in Punkt e_2 (42·5% meta-Aminophenol und 119·5°) schneiden.

Längs ce_2 befinden sich im Gleichgewicht mit der flüssigen Schmelze Kristalle von para-Aminophenol, längs e_2d Kristalle von ortho-Aminophenol.

Die Kurve der sekundären Kristallisation fällt erst von E_1 nach e_2 und dann weiter nach Punkt s (mit 51·0% meta-Aminophenol und

[1]) Mitbearbeitet von Herrn Mg. JAN WILIŃSKI.

104˙5°); es erfolgt längs $E_1 e_2 s$ die Ausscheidung der binären eutektischen Mischung para- und ortho-Aminophenol.

Von Punkt s fällt die Kurve der sekundären Kristallisation weiter nach Punkt t (57˙0% meta-Aminophenol und 101˙2%); es erfolgt die binäre eutektische Kristallisation von ortho-Aminophenol und der Verbindung V. Längs tE_3 kristallisieren als eutektische Mischung ortho- und meta-Aminophenol.

Die Schmelzen dieses Schnittes mit bis 35˙0% meta-Aminophenol erstarren bei 104˙5°. Während der Haltepunkte bei dieser Temperatur in den Schmelzen des Konzentrationsintervalls von 35˙0 bis 51˙0% meta-Aminophenol findet die peritektische Reaktion statt.

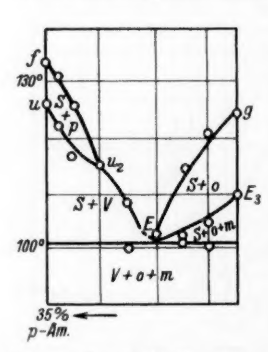


Fig. 5. Const. 65% meta-Aminophenol.

Alle Schmelzen mit mehr als 35˙0% meta-Aminophenol dieses Schnittes erstarren bei der eutektischen Temperatur 101˙2°.

Wir fügen noch das Diagramm eines Schnittes mit konstantem 65%igem meta-Aminophenol (III, Fig. 6) bei[1]). Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die sich in den Punkten u_2 und E schneiden. Längs fu_2 (9˙5% ortho-Aminophenol und 116˙0°) erfolgt primär die Ausscheidung von para-Aminophenolkristallen. Während der zweiten Haltepunkte der Temperatur in den Zeit-Abkühlungskurven längs Uu_2 erfolgt in den Schmelzen die Reaktion des flüssigen meta-Aminophenols der Schmelze mit den ausgeschiedenen para-Aminophenolkristallen zu der Verbindung V; längs u_2E kristallisiert aus der flüssigen Schmelze diese Verbindung primär.

Längs E_g erfolgt primär die Kristallisation von ortho-Aminophenol.

Längs der Kurve der sekundären Kristallisation EE_3 befinden sich im Gleichgewicht mit der flüssigen Schmelze Kristalle der eutektischen Mischung von ortho- und meta-Aminophenol.

Die Schmelzen dieses Schnittes erstarren während der eutektischen Haltepunkte bei 101˙2°. Aus dem Verlauf der Kristallisationskurven ist ersichtlich, daß dieser Schnitt fast durch den eutektischen Punkt des Dreistoffsystems geht.

1) Mitbearbeitet von Fräulein Małujówna Marja.

Durch Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse der Schnittdiagramme wurde das Konzentrationsdreieck (Fig. 6) des Systems erhalten. Das Dreistoffsystem enthält ein Peritektikum (Punkt *P*, Fig. 6) der Zusammensetzung 20·5 Molproz. ortho-, 21·5 Molproz. para- und 58·0 Molproz. meta-Aminophenol, der Schmelztemperatur 104·5°, sowie ein Eutektikum der Zusammensetzung 19·0 Molproz. ortho-, 16·6 Molproz. para- und 64·5 Molproz. meta-Aminophenol mit 101·2° Schmelztemperatur.

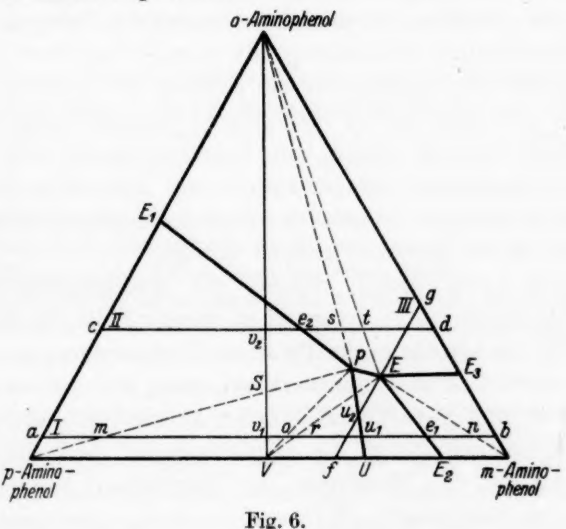


Fig. 6.

Wegen der braun-schwarzen Farben der Schmelzen, hauptsächlich bei höheren Konzentrationen von para-Aminophenol, war die Beobachtung der Temperatur des Beginnes der Kristallisation häufig sehr schwierig.

Diskussion.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten in Stellungsisomeren bisubstituierter Benzole zu untersuchen. Wir wählten zu diesen Untersuchungen die Aminophenole, da gerade die Additionsverbindungen von Aminen mit Phenolen zu den bestuntersuchten organischen Molekülverbindungen gehören. Ihr Bindungsmechanismus wurde in einer der letzten Arbeiten unseres Institutes auf Grund der Oktett-Theorie von Lewis-Langmuir ausführlich diskutiert[1]).

[1]) Adamanis, F., Kron. Farmac. 9 bis 13. Warszawa 1936.

Die Untersuchungen ergaben, daß sich bei ortho-Substitution die gegenseitige Affinität der Amino- und der Hydroxylgruppe teilweise aufhebt. Im System von ortho- mit para-Aminophenol weisen die Moleküle fast gar keine Attraktionskräfte nach außen hin auf — die Komponenten bilden ideale Lösungen und unterstützen somit die Beobachtungen von JOHNSTON über die gegenseitige Löslichkeit von Stellungsisomeren.

Bei meta-Aminophenol dagegen ist die Affinität der aktiven Gruppen am wenigsten geschwächt, wie aus der Bildung der unkongruent schmelzenden Verbindung mit para-Aminophenol hervorgeht. Welche der beiden Gruppen für die Bildung der Verbindung verantwortlich ist, läßt sich aus den vorliegenden Untersuchungen noch nicht sicher feststellen. An Hand von Untersuchungen und erhaltenen Additionsverbindungen mit Benzidin[1]) und Toluidin[2]), in denen die Aminogruppe aktiv ist, vermuten wir, daß im meta-Aminophenol die Anlagerung an die Hydroxylgruppe erfolgt.

Im para-Aminophenol, welches die Additionsverbindung mit meta-Aminophenol bildet, ist somit in diesem Falle die Aminogruppe mehr aktiv. Die Attraktionskräfte seiner Hydroxylgruppe sind wesentlich schwächer, was auch daraus hervorgeht, daß para-Aminophenol mit Benzidin und para-Toluidin keine Molekülverbindungen bildet.

Im allgemeinen stehen die Ergebnisse der thermischen Analyse im Einklang mit den Messungen der elektrischen Momente von bisubstituierten Benzolen[3]). Während bei meta- und para-Derivaten das Moment jedes Substituenten durch den zweiten Substituenten nicht oder nur wenig geändert wird, treten bei ortho-Derivaten oft Abweichungen auf, die durch den gegenseitigen Einfluß der Substituenten verursacht sind.

Eine endgültige Erklärung dieses Einflusses könnte hier die Kenntnis der räumlichen Anordnung der Substituenten am Benzolkern geben; die Versuche in dieser Richtung sind jedoch unseres Wissens nach noch nicht beendet.

---

[1]) HRYNAKOWSKI, K., STASZEWSKI, H. und SZMYT, M., Roczn. Chem. 16 (1936) 117. [2]) HRYNAKOWSKI, K. und STASZEWSKI, H., Bisher unveröffentlicht. [3]) STUART, H. A., Molekülstruktur. Berlin 1934. S. 135.

Poznań, Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Juli 1936.

Bücherschau.

Berl, E., Chemische Ingenieurtechnik. Berlin: Julius Springer 1935. Bd. 2, XII und 795 S. mit 699 Textabb. und 1 Tafel. Geb. 110.— RM. (Subskriptionspreis 96.— RM.); Bd. 3, XII und 580 S. mit 463 Textabb. Geb. 80.— RM.

Über den allgemeinen Charakter des groß angelegten Werkes ist bereits gelegentlich der Besprechung des ersten Bandes kurz berichtet worden (Bd. 173, S. 388).

Bei der Lektüre des zweiten Bandes verstärkt sich der Eindruck, daß das Thema: Chemische Ingenieurtechnik außerordentlich weit gefaßt ist, in dem Sinne, daß fast die gesamte Maschinentechnik mit einbezogen wird. Beispiele hierfür bilden die zum Teil verhältnismäßig umfangreichen Kapitel: Energiewirtschaft (mit den Unterabschnitten Wärmekraftmaschinen, Wärmekraftwerke, Wasserkraftmaschinen, Wasserkraftanlagen, Verteilung der Energie), Feuerungen und Dampfkesselwirtschaft, Kältetechnik, Verdichtung und Förderung von Luft und von Gasen, Förderung von Flüssigkeiten und festen Stoffen.

Es soll zwar keineswegs in Abrede gestellt werden, daß diese Teilgebiete der Maschinentechnik auch für die chemische Industrie von Bedeutung sind, doch liegt ihr eigentlicher Schwerpunkt zweifellos außerhalb derselben. Tritt daher an ein chemisches Werk die Notwendigkeit heran, irgendeine Aufgabe aus einem dieser Gebiete bearbeiten zu lassen, so wird es dieselbe wohl durchweg einen Maschineningenieur übertragen, der dann aber naturgemäß die ihm bereits vertraute Literatur des betreffenden Spezialgebietes zu Rate ziehen wird, soweit er überhaupt noch einer besonderen Information bedarf. Insgesamt hätte sich der Umfang des ganzen Werkes durch Beiseitelassen der rein maschinentechnischen Kapitel (einschließlich des im Band 1 befindlichen Kapitels Elektrotechnik) um etwa einen vollen Band vermindern lassen, was selbstverständlich für den für die eigentliche Chemie-Ingenieurkunde interessierten Käufer eine wesentliche Ersparnis bedeutet hätte.

Für die Zukunft wäre es vielleicht auch aus sonstigen Gründen, z. B. im Hinblick auf Fragen des Hochschulunterrichts, zweckmäßig, das Gebiet der Chemie-Ingenieurkunde gegen ihre Nachbarfächer etwas schärfer abzugrenzen, als es in dem Berlschen Werke geschehen ist. Der Referent möchte vorschlagen, daß es auf solche technische Verfahren und Apparaturen beschränkt wird, welche die Herbeiführung irgendwelcher stofflicher Veränderungen (im weitesten Sinne) oder ihre Messung im Rahmen des Betriebes bezwecken.

Die übrigen im Band 2 enthaltenen Beiträge befassen sich mit den Themen: Aufbau von Anlagen (14 S.), Wärmeübertragung (41 S.), Reinigung, Entfärbung und Entgasung von Fabrikationswasser, insbesondere Kesselspeisewasser (80 S.), Speichern (11 S.), Trocknung (104 S.), Industrielle Öfen einschließlich Elektroöfen (61 S.).

Im dritten Bande finden sich fast ausschließlich Beiträge, die in das eigentliche Gebiet der Chemie-Ingenieurkunde hineinfallen: Zerkleinerung (48 S.), Sieben

und Sichten (12 S.), Abklärvorgänge und hydrauliche Trennung (25 S.), Allgemeine Erzaufbereitung (29 S.), Schwimmaufbereitung (31 S.), Rühren 4 S.), Mischen (8 S.), Kneten (3 S.), Extrahieren (17 S.), Kristallisieren (31 S.), Zentrifugieren (20 S.), Filtrieren (67 S.), Auspressen flüssigkeitshaltiger Massen (12 S.), Pressen (8 S.), Schmelzen (15 S.), Sublimieren (4 S.), Verdampfen (60 S.), Destillieren und Rektifizieren (47 S.), Tieftemperaturtechnik (19 S.), Trennung von Gasen und Dämpfen durch Auswaschung (58 S.), Gewinnung und Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel (23 S.), Trocknung von Gasen ($2^1/_2$ S.), Reinigung von Gasen ($3^1/_2$ S.), Entfärbung von Flüssigkeiten (3 S.), Kolloidchemie der Trübungen mit Berücksichtigung der Zerkleinerung (11 S.).

Es ist selbstverständlich unmöglich, an dieser Stelle auf sämtliche dieser zahlreichen Einzelbeiträge näher einzugehen, obgleich ein großer Teil von ihnen für den praktisch tätigen Physikochemiker von erheblichem Interesse ist.

Im Hinblick auf die Fülle und Verschiedenartigkeit der einzelnen Themen war von vornherein nicht zu erwarten, daß sämtliche Beiträge, was die Art der Darstellung und ihren objektiven Wert anbelangt, ganz gleichmäßig ausfallen würden. Es muß aber hervorgehoben werden, daß eine ganze Reihe von Themen eine Bearbeitung gefunden hat, wie sie für eine rasche, dabei aber keineswegs oberflächliche Information eines Chemie-Ingenieurs schwerlich besser sein könnte. Insbesondere fielen dem Referenten in dieser Hinsicht die Beiträge E. Hegelmanns (Wärmeübertragung, Abklärungsvorgänge, Kristallisieren, Zentrifugieren, Filtrieren, Auspressen flüssigkeitshaltiger Massen, Verdampfen, Trennung von Gasen und Dämpfen durch Auswaschung) als bemerkenswert auf. In diesen wird zunächst die technische Aufgabe und ihre Bedeutung kurz fixiert, und gegebenenfalls unterteilt, sodann werden die theoretischen (physikalisch-chemischen) Grundlagen des betreffenden Verfahrens behandelt, soweit diese für die Praxis von Bedeutung sein können, es folgen meist Hinweise, welche zusätzlichen Einflüsse bei der praktischen Ausnutzung des jeweils behandelten Grundphänomens zu beachten sind, schließlich werden die wichtigsten technischen Apparaturen besprochen, wobei nach Möglichkeit (z. B. was die Klassifizierung anbelangt) an die vorangehenden Abschnitte unmittelbar angeknüpft wird. Auch zahlreiche von K. Thormann verfaßte (meist kleinere) Beiträge verdienen vollste Anerkennung.

Andererseits begegnet man, freilich nur vereinzelt, Abschnitten, die nicht restlos befriedigen und bei denen man eine etwas eingehendere und sorgfältigere Behandlung des Stoffes gewünscht hätte. Ein Beispiel hierfür bietet das für den Chemie-Ingenieur wichtige Thema Adsorption, das von Berl und Bemmann in den Abschnitten „Gewinnung und Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel“ und „Trocknung von Gasen“ nur recht kurz besprochen wird. Vor allem fehlt hier eine wenn auch nur skizzenhafte Theorie des Grundphänomens; auffällig ist weiterhin, daß in den fraglichen Abschnitten, die sich somit im wesentlichen mit Problemen der Adsorptionstechnik befassen, fast ausschließlich auf Arbeiten Berls und seiner Mitarbeiter hingewiesen wird. Es sollen die Verdienste dieses Forschers für die Entwicklung der Adsorptionstechnik keineswegs in Abrede gestellt werden; immerhin erscheint eine zusammenfassende Darstellung, die Untersuchungen anderer Autoren praktisch überhaupt nicht berücksichtigt, doch reichlich einseitig.

Eucken.

Ulmann, M., Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. 39.) Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936.) XII, 194 S. 55 Abb. im Text und 31 Tab. Geh. 14.— RM., Lwd. 15.— RM.

Im letztvergangenen Jahrzehnt ist die Erforschung von Bau und Eigenschaften hochpolymeren Substanzen mit großer Energie betrieben worden. Da Stoffklassen wie hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, Kohlehydrate und Eiweißarten — wichtig sowohl vom wissenschaftlichen wie vom technischen Gesichtspunkte — hierher gehören, ist es natürlich, daß das Resultat dieser Arbeiten großes Interesse auf sich zieht.

Eine wichtige Gruppe hierher gehörender Untersuchungen, nämlich Molekulargrößenbestimmungen findet man in Ulmanns Monographie auf sehr verdienstvolle Weise zusammengefaßt. Die beiden Forderungen, welche man an ein solches Buch stellt: Vollständigkeit und Verläßlichkeit, mit gesunder Kritik gepaart, sind erfüllt. Soweit der Referent feststellen konnte, ist es dem Verfasser mit geringen Ausnahmen gelungen, die ganze große Literatur des Gebietes zu berücksichtigen. Die vom Verfasser vertretenen allgemeinen Gesichtspunkte sind beachtenswert. Hervorzuheben ist die ausdrückliche Betonung der Notwendigkeit, die Versuchsbedingungen genau zu definieren (z. B. Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur). Die speziellen Referate über die Arbeiten sind kurz gehalten und mit gutem Urteil abgefaßt.

Der Stoff ist in folgende Kapitel eingeteilt: Einleitung, klassische Methoden, verschiedene neuere Methoden, kritische Betrachtungen über die Methodik, Bestimmung des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation und endlich Molekelgröße nebst Versuchsbedingungen. Im ganzen genommen dürfte diese Einteilung dem Wunsche des Lesers nach Übersichtlichkeit Genüge leisten. Vielleicht hätte eine vom theoretischen Gesichtspunkte mehr rationelle Einteilungsgrundlage zur Anwendung kommen können; auch mag es auffallen, daß der vom Verfasser ausgearbeiteten Methode der isothermen Destillation ein ganzes Kapitel gewidmet ist. Doch ist es andererseits von Wert, hier eine eingehende Anleitung zu dieser schönen Methode zu erhalten und die mit ihr gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt zu finden.

Die Theorie der verschiedenen Methoden hätte in gewissen Fällen vollständiger angegeben werden dürfen, doch hebt der Verfasser selbst im Vorwort es als seine Absicht hervor, sich vor allem mit der praktisch-experimentellen Seite der Methodik zu beschäftigen.

Ulmanns Arbeit kommt einem Bedürfnis entgegen und kann als Lehr- und Nachschlagebuch wohl empfohlen werden. *Svedberg.*

Fehlerberichtigung

zu F. HALLA:

„Eine Methode zur Bestimmung der Änderung der freien Energie bei Reaktionen des Typus $A(s)+B(s)=AB(s)$ und ihre Anwendung auf das Dolomitproblem"

Z. physik. Chem. (A) 175 (1935) 63 bis 82.

S. 63, Zeile 13 von oben und S. 64 in der Legende zu Fig. 1 lies: „kongruent" statt „inkongruent".

S. 71 soll es heißen: $q=\frac{k}{g-k}\ldots$ statt $g/g-k$.

S. 73, Zeile 3 von unten in der Formel: γ_3 statt γ_2.

S. 77 Mitte: $\Delta H=-2840\pm350$ cal statt $\ldots=2840\ldots$

Zeile 2 von unten ΔF_{XIII} statt ΔF^0_{XIII}.

Zeile 3 von unten: ΔF^0_{VI} statt ΔF_{VI}.

S. 80, Zeile 13 von unten: $\Delta P=\ldots=-2{\cdot}2\cdot10^4$ Atm.

Zeile 16 von oben soll der Satz lauten: „Von geologischem Interesse könnte noch die Größenordnung des äußeren Druckes sein, bei dem der Dolomit instabil wird. Aus . . . und . . . folgt, daß dieser Druck negativ ist, daß also im untersuchten Temperaturbereich die Stabilität des D mit steigendem Druck wächst und bis zu $P=0$ herab besteht."

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 36. 1200.